



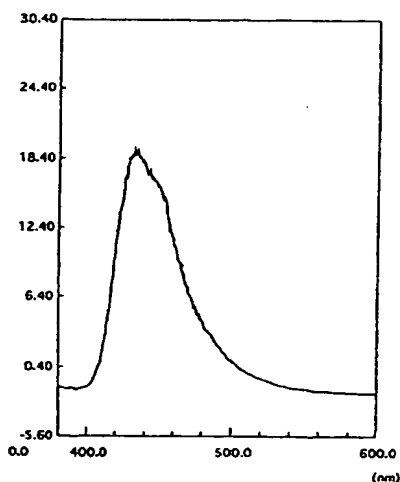
## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C09K 11/06, H05B 33/22, 33/14, C07C 211/54, 211/58, C07D 213/38, 239/26, 241/12, 249/08, 333/20, 209/44, 335/12, 307/52, 271/10, 207/335		A1	(11) 国際公開番号 WO00/14174 (43) 国際公開日 2000年3月16日(16.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04794 (22) 国際出願日 1999年9月3日(03.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/255563 1998年9月9日(09.09.98) JP 特願平11/47110 1999年2月24日(24.02.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 川村久幸(KAWAMURA, Hisayuki)(JP/JP) 細川地潮(HOSOKAWA, Chisio)(JP/JP) 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

BEST AVAILABLE COPY

(54)Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND PHENYLENEDIAMINE DERIVATIVE

(54)発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子およびフェニレンジアミン誘導体



## (57) Abstract

An organic electroluminescence device having a low driving voltage and a long life and a material having a small ionization potential and providing a large hole mobility when used as a layer or region are disclosed. The organic electroluminescence device is characterized in that the device comprises a pair of electrodes and an organic luminescent layer sandwiched between the electrodes, a hole transport region between the electrodes contains a phenylenediamine derivative expressed by a specific structural formula and having a hole mobility of  $10^{-1}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  or more when used as a material of a layer or region, and the organic luminescent layer contains a charge injection assisting material.

本発明は、有機EL素子の駆動電圧を低減できる寿命の長い有機EL素子を提供し、また、イオン化ポテンシャルが小さく、かつ、層または域として使用した際に正孔移動度が大きい材料を提供することを目的とする。該有機エレクトロルミネッセンス素子は、一对の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光層とを備えており、電極間に設けられた正孔輸送帯域は、特定の構造式で表されるフェニレンジアミン誘導体を含む、このフェニレンジアミン誘導体は、層または域として用いたときの正孔移動度が  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上であるとともに、前記有機発光層が電荷注入補助材を含むしていることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子およびフェニレンジアミン誘導体

### 技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）およびフェニレンジアミン誘導体に関し、詳しくは、一対の電極とこれらの電極間に挟持された有機発光層とを備えた有機EL素子、および、有機EL素子等の材料として用いられるフェニレンジアミン誘導体に関する。

### 背景技術

有機EL素子は完全固体素子であり、軽量・薄型、低電圧駆動のディスプレイや照明を作製することができる為に、現在盛んに研究が行われている。

この有機EL素子をディスプレイに応用する時の課題として、駆動電圧の低電圧化がある。

例えば、特開平4-308688号公報に開示されているような芳香族アミンの dendrimer を正孔注入材料に用いることにより、駆動電圧の低電圧化が進められている。この化合物はフェニレンジアミン骨格を有するためイオン化ポテンシャルが5.2 eVと小さく、駆動電圧を低減する効果があった。

しかし、フェニレンジアミン骨格を有する化合物は、正孔移動度が  $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  以下と小さく、そのため高電流注入域での駆動電圧の低減はまだ不十分であった。

また、特開平9-301934号公報に開示の高分子量芳香族アミン

化合物もイオン化ポテンシャルは5.2 eVと小さいが、正孔移動度が十分でないという問題があった。これは、不純物が混入して正孔移動度が低下しているためであると予想される。

すなわち、特開平9-301934号公報に記載された化合物の蛍光スペクトル（図1）では、本来あるはずのない500 nm以上の最大蛍光波長を有する発光成分が観測されている。このことは、不純物が混入していることを示している。また、わずか76時間の駆動で2.7 Vもの電圧上昇が生じており、低電圧化の障害となっていた。このため、同公報に開示されている素子は、不純物のため正孔移動度が低下し、駆動電圧が上昇していると考えられる。

さらに、緑色の蛍光成分を有しているため、青色発光素子の正孔輸送帯域にこれらの化合物を用いると、緑色の発光成分が混入して青色発光を得ることができなかった。

ところで、国際特許公報WO 98/30071（1998年7月9日公開）号公報には、本願発明と類似の化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されているが、電荷注入補助材を含有する発光層と組み合わせたときに、特に低電圧となる効果は開示されていない。

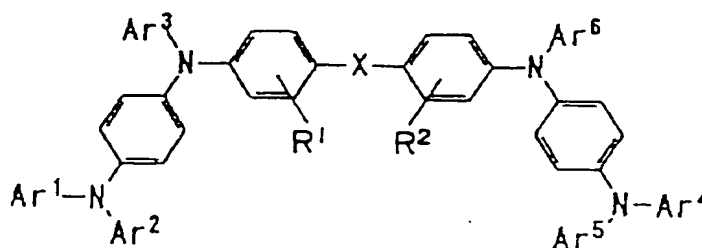
### 発明の開示

本発明の目的は、有機EL素子の駆動電圧を低減できる寿命の長い有機EL素子を提供することにある。

本発明の他の目的は、イオン化ポテンシャルが小さく、かつ、層または域として使用した際に正孔移動度が大きい材料を提供することにある。

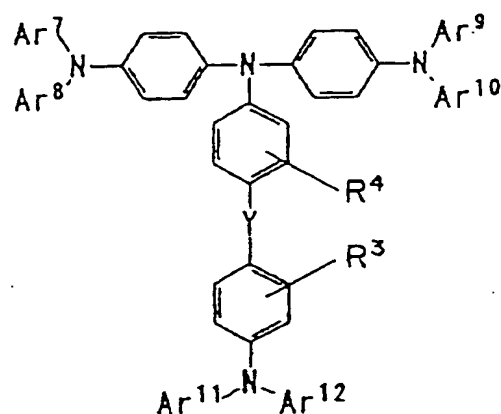
本発明は、一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電極間に設

けられた正孔輸送帯域は、下記の一般式 (I)、一般式 (II) または一般式 (II)' で表されるフェニレンジアミン誘導体を含育し、このフェニレンジアミン誘導体は、層または域として用いたときの正孔移動度が  $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  以上であるとともに、前記有機発光層は電荷注入補助材を含育していることを特徴とする。



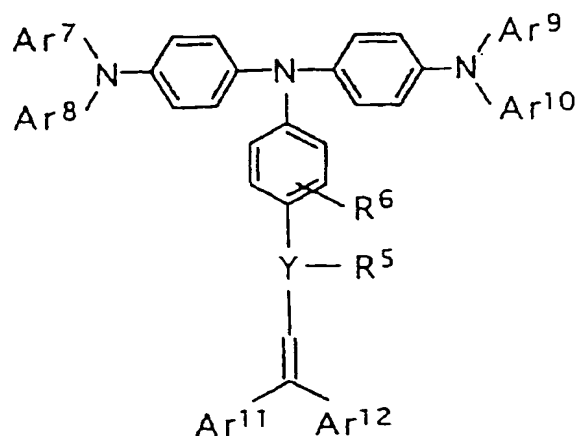
一般式 (I)

[Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>6</sup> は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数 6 ~ 24 のアリール基、もしくは、スチリル基によって置換されていてもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である。X は連結基であり、単結合、核炭素数 6 ~ 24 のアリーレン、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換のビニル結合または芳香族ヘテロ環である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルコキシ基、又は水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]



一般式 (II)

[Ar<sup>7</sup>~Ar<sup>12</sup>は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6~24のアリール基、もしくは、スチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6~24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6~24のアリーレン、炭素数1~6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル結合である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基、または水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]



### 一般式 (II)'

[Ar<sup>7</sup>～Ar<sup>12</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6～24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6～24のアリーレン、炭素数1～6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換または無置換のビニル結合である。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、または水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]

ここで、正孔輸送帯域とは、有機EL素子において、陽極から注入された正孔を輸送する機能を持った領域のことである。正孔を輸送する機能とは $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の正孔移動度を有することである。具体的な正孔輸送帯域としては、例えば、正孔注入層、正孔輸送層等を挙げることができ、発光層が含まれる場合もある。

本発明において、一般式 (I)、(II) および (II)' で表される化合物は、フェニレンジアミン構造を有するイオン化ポテンシャルが小さく、その上、X、Yで示される中心骨格により優れた正孔移動度を確保できる。本発明では、この正孔注入・輸送材料として好適なフェニレンジアミン誘導体が正孔輸送帯域に含まれているので、有機EL素子の駆動電圧を低減できるとともに、連続駆動による駆動電圧の上昇を抑制できる。

さらに、本発明において、電荷注入補助材を含有する発光層を用いることが必須である。

ここで、電荷注入補助材とは、発光層を形成する主材料のイオン化エネルギーよりも小さいイオン化エネルギーを保有する化合物であり、好ましくは、0.1 wt % ~ 20 wt % 添加することにより発光層への正孔注入を補助する材料のことである。この電荷注入補助材を添加することにより、本発明の有機EL素子は、駆動電圧を低減できるとともに、この駆動電圧を安定化することができるようになった。前述したフェニレンジアミンの使用と発光層への電荷注入補助材の添加により、従来では得られていないような効果を発現できる。

このような電荷注入補助材としては、スチリルアミン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、トリススチリルアリーレン誘導体、ジアミン誘導体などの化合物を用いることができ、特に、5.0 ~ 5.6 eV のイオン化エネルギーを保有する化合物が好ましい。なお、電荷注入補助材は発光層で生じる正孔と電子の再結合に応答して光を放出してもよいし、光を放出せずに電荷注入の補助作用のみの効果を発現してもよい。

また、前述した正孔輸送帯域は、前記一般式 (I)、一般式 (II) または一般式 (II)' で表されるフェニレンジアミン誘導体を含有する正孔注入層を有して構成されていることが望ましい。

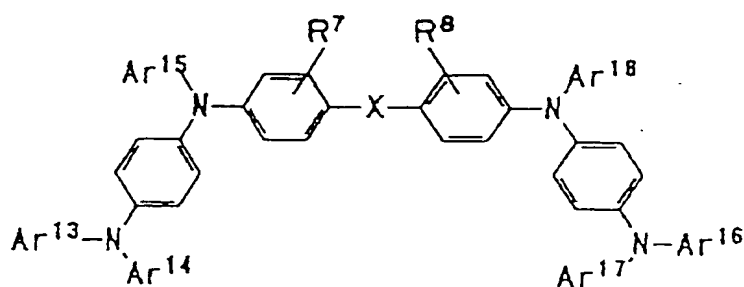
或いは、正孔輸送帯域は、前記一般式 (I)、一般式 (II) または一般



式 (II) ' で表されるフェニレンジアミン誘導体を含む正孔輸送層を有して構成されていてもよい。

以上において、前記一般式 (I) 中の  $Ar^1 \sim Ar^6$  のうち、少なくとも一つが核炭素数 10 ~ 24 の縮合芳香族環であることが望ましい。これによると、低電圧駆動できる上に素子の長寿命化を図ることができる。

一方、本発明の化合物は、下記の一般式 (III)



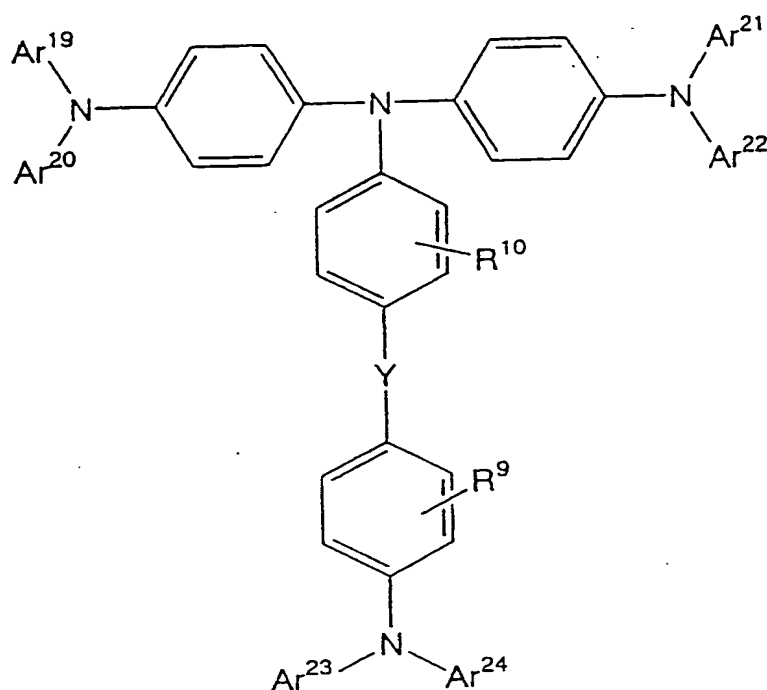
一般式 (III)

[ $Ar^{13} \sim Ar^{18}$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数 6 ~ 24 のアリール基、もしくは、スチリル基によって置換されていてもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である。X は連結基であり、単結合、核炭素数 6 ~ 24 のアリーレン、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換のビニル結合、または芳香族ヘテロ環である。

$R^7$ 、 $R^8$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはアルコキシ基、もしくは水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]

で表されるフェニレンジアミン誘導体である。

また、本発明の化合物は、一般式 (IV)



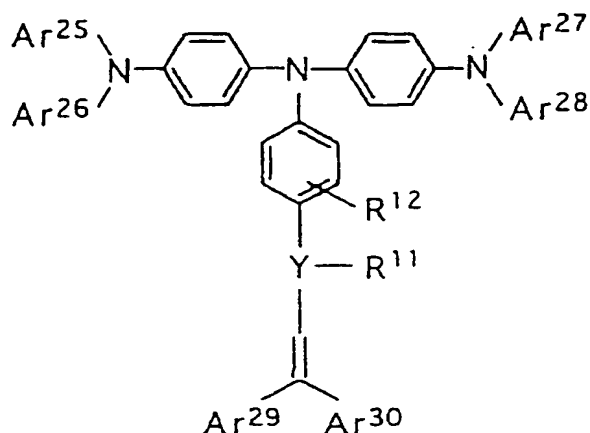
一般式 (IV)

[Ar<sup>19</sup>～Ar<sup>24</sup>は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、もしくは、スチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6～24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6～24のアリーレン、炭素数1～6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル結合である。

R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、または水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]

で表されるフェレンジアミン誘導体である。

もしくは、本発明の化合物は、一般式 (V)



### 一般式 (V)

[ $Ar^{25} \sim Ar^{30}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、核炭素数6～24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6～24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6～24のアリーレン、炭素数1～6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル結合である。また、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、又は水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]

で表されるフェニレンジアミン誘導体である。

### 図面の簡単な説明

図1は、本発明のフェニレンジアミン誘導体STBA-1の蛍光スペクトルを示す線図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

〔有機EL素子〕

(A) フェニレンジアミン誘導体

本発明の有機EL素子に用いられるフェニレンジアミン誘導体は、一般式 (I) (II) および (II)' で表される化合物である。

一般式 (I)、(II) および (II)' において、核炭素数 6 ~ 24 のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ターフェニル基、ピレニル基等が挙げられる。特に、フェニル基、ナフチル基が好適である。

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等が挙げられる。

また炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基の例として、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

スチリル基としては、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2- (ナフチル-1-イル) ビニル-1-イル、2, 2-ビス (ジフェニル-1-イル) ビニル-1-イル基などが挙げられる。特に、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基が好適である。

また、一般式 (I) における X、一般式 (II) における Y および一般式 (II)' における Y はそれぞれ連結基であり、単結合、核炭素数 6 ~ 24 のアリーレン、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環である。

核炭素数 6 ~ 24 のアリーレンの例としては、フェニレン、ビフェニ

レン、ナフチレン、アントラニレン、ターフェニルレン、ピレニレン等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 6 のアルキレンとしては、メチレン、イソプロピレン、シクロプロピレン、シクロヘキシレン、シクロペンタレン等が挙げられる。

ジフェニルメチレンは、前述の炭素数 1 ～ 6 のアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい。

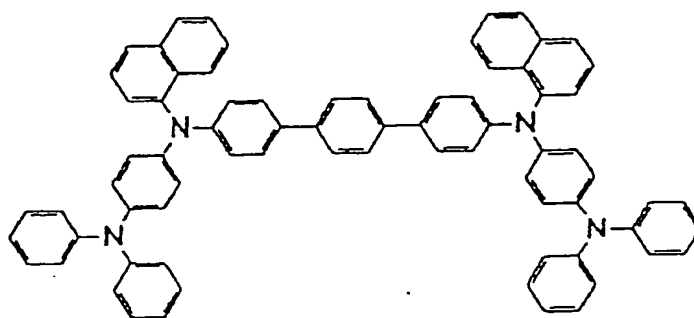
芳香族ヘテロ環の例としては、ピロール、フラン、チオフェン、シロール、トリアジン、オキサジアゾール、トリアゾール、オキサゾール、キノリン、キノキサリン、ピリミジン等である。

一般式 (I) の化合物は、 $Ar^1 \sim Ar^6$  のうち少なくともひとつが核炭素数 10 ～ 24 の縮合芳香族環またはスチリル基に置換されたフェニル基であることが好ましい。そのような縮合芳香族環としては、ナフチル、アントラニル、ピレニル、フェナンスリル基が挙げられるが、特に好適なのはナフチル基である。

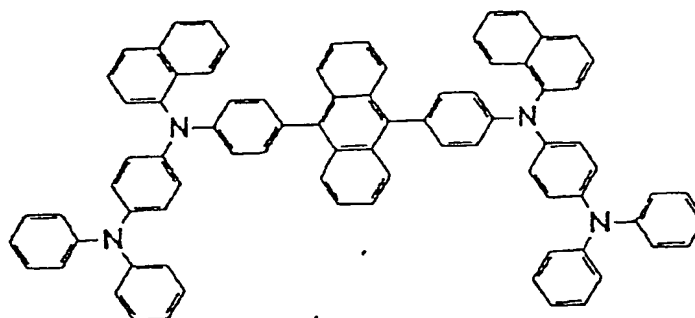
スチリル基としては、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2-(ナフチル-1-イル)ビニル-1-イル、2, 2-ビス(ジフェニル-1-イル)ビニル-1-イル基などが挙げられる。特に2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基が好適である。

このような本発明の化合物は、素子の正孔輸送帯域に含有されるため、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$  の電界印加時に  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上の正孔移動度を有すものとされている。

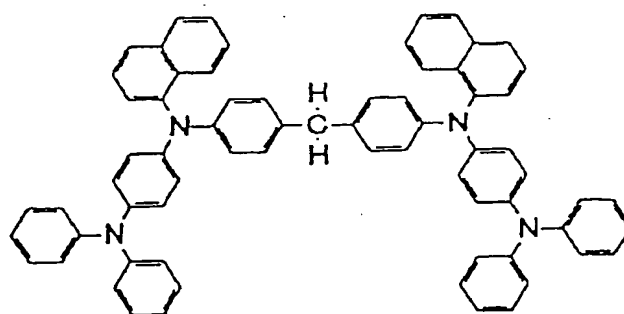
そして、前記一般式 (I) で表されるフェニレンジアミン誘導体の具体例としては、以下の化学式 [PD-01] ～ [PD-59], [STBA-1] で表される化合物が挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されるものではない。



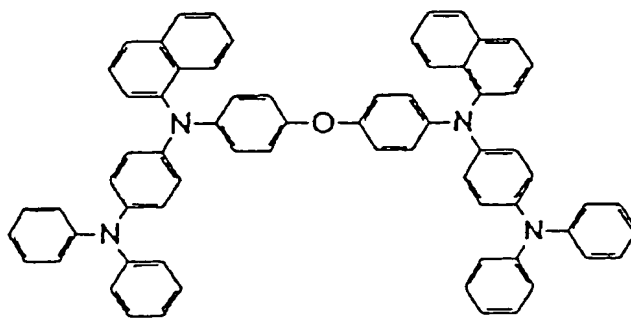
PD-01



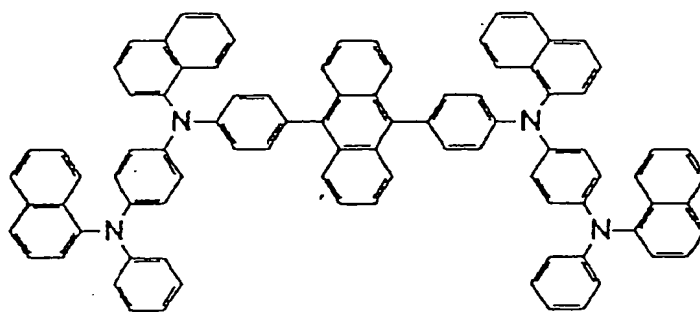
PD-02



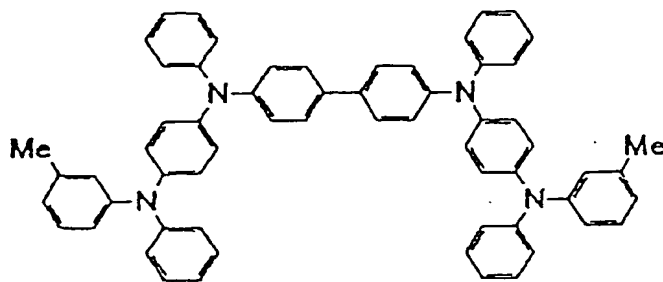
PD-03



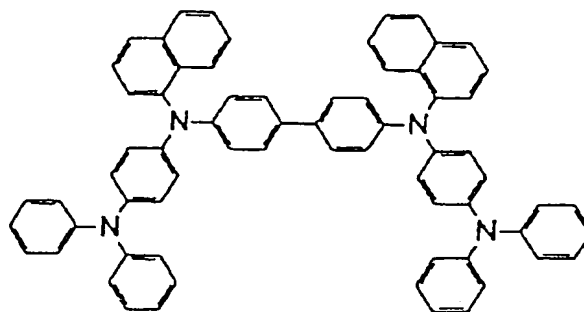
PD-04



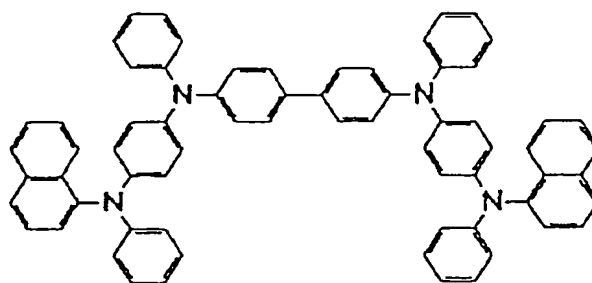
PD-05



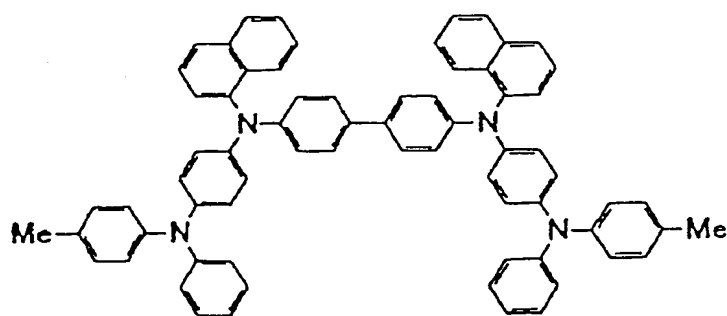
STBA-1



PD-06

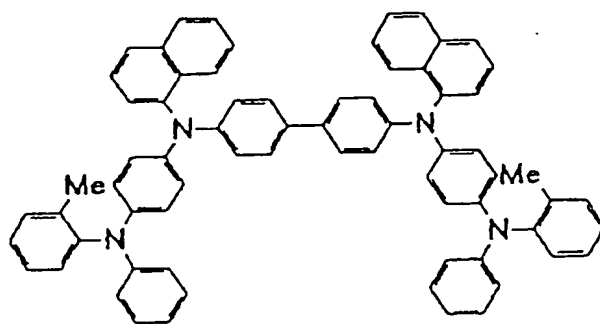


PD-07

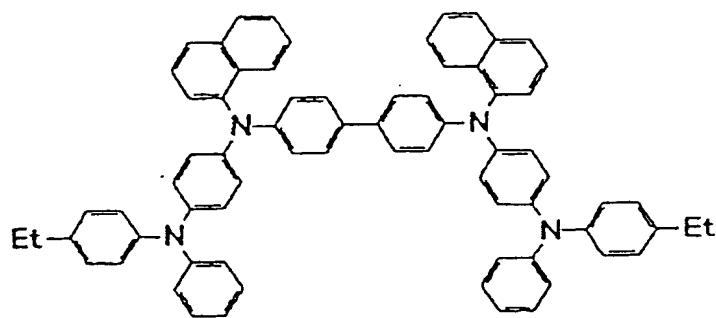


PD-08

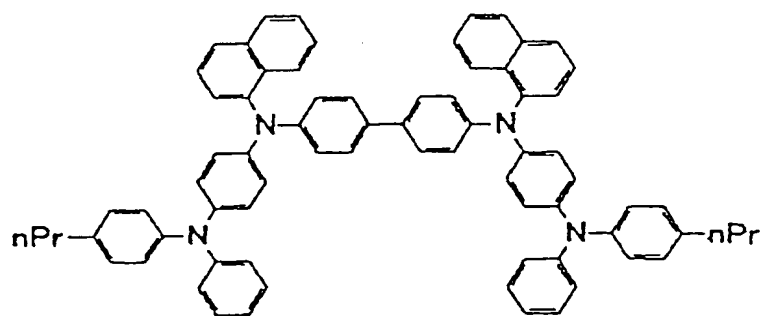




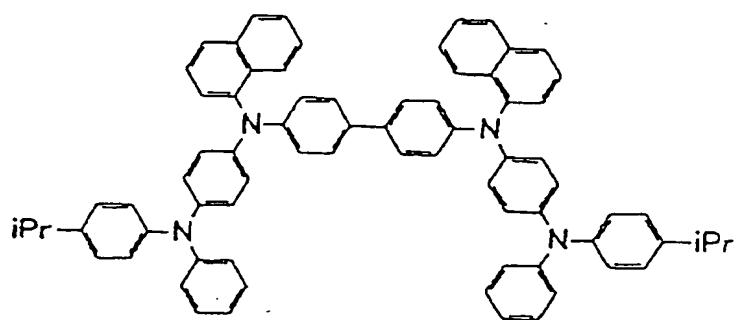
PD-09



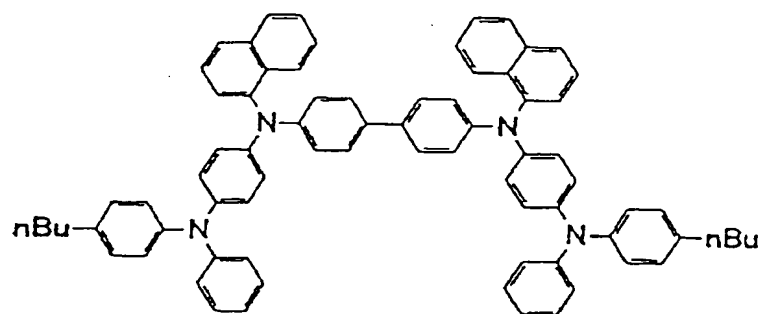
PD-10



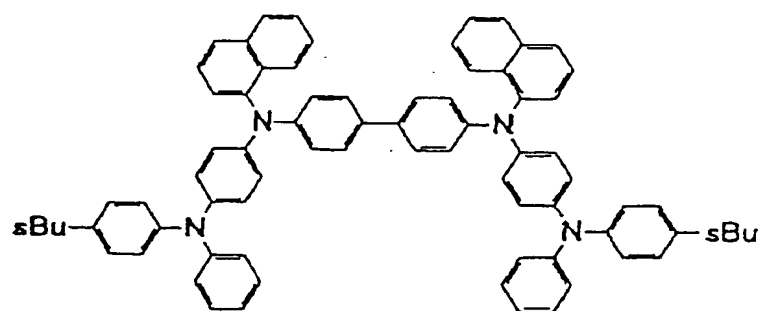
PD-11



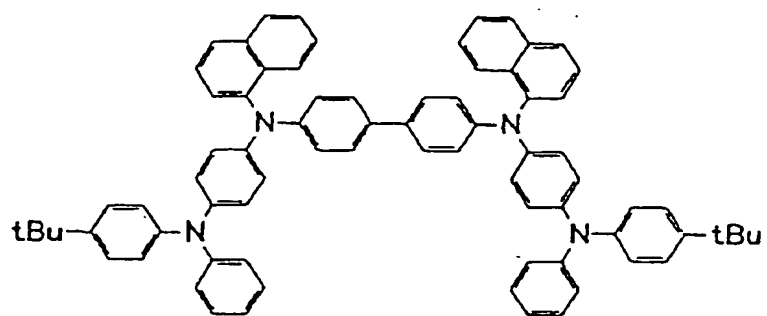
PD-12



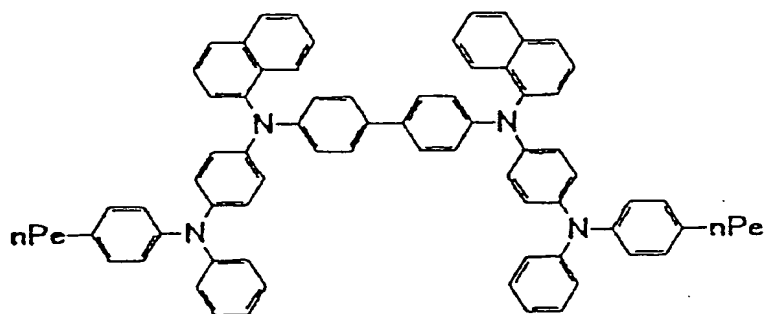
PD-13



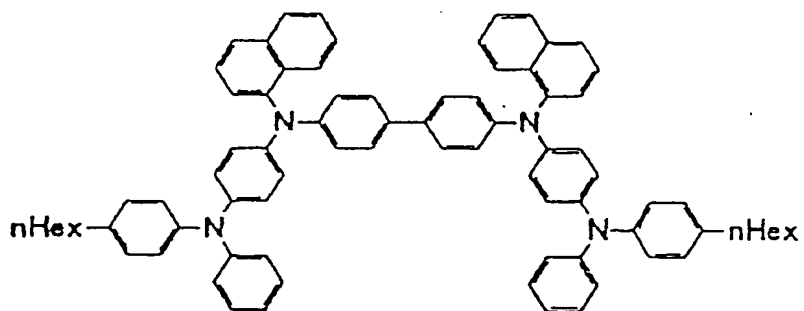
PD-14



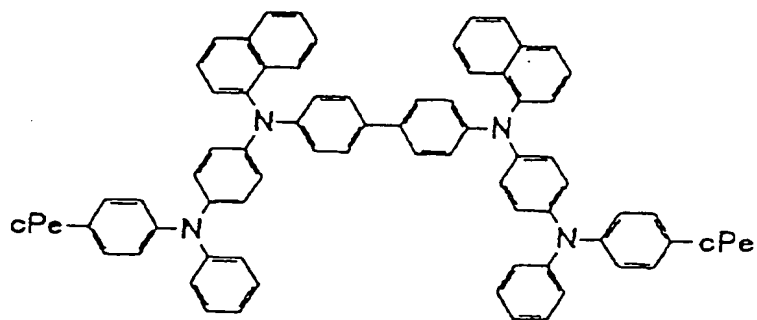
PD-15



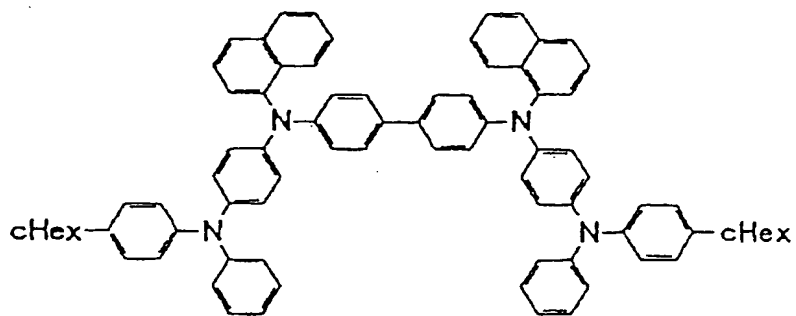
PD-16



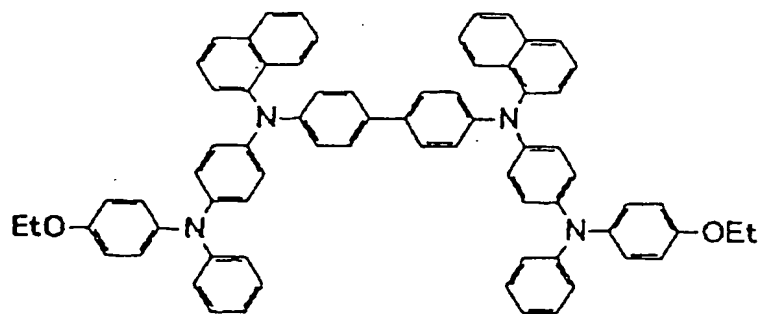
PD-17



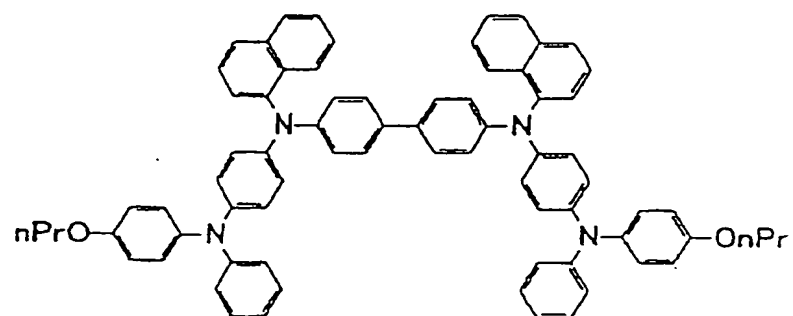
PD-18



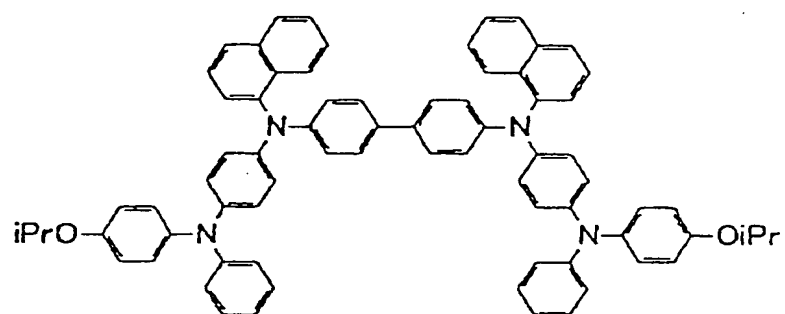
PD-19



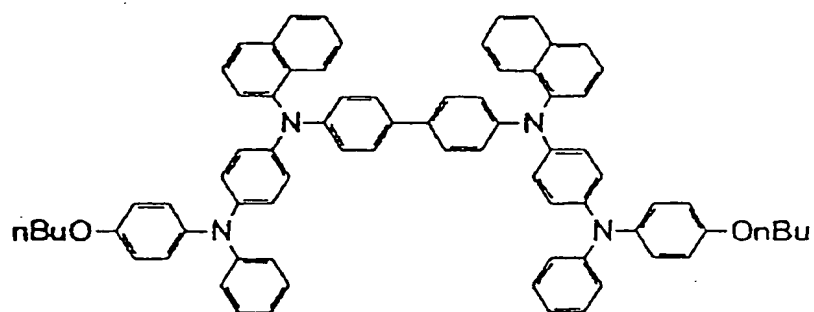
PD-20



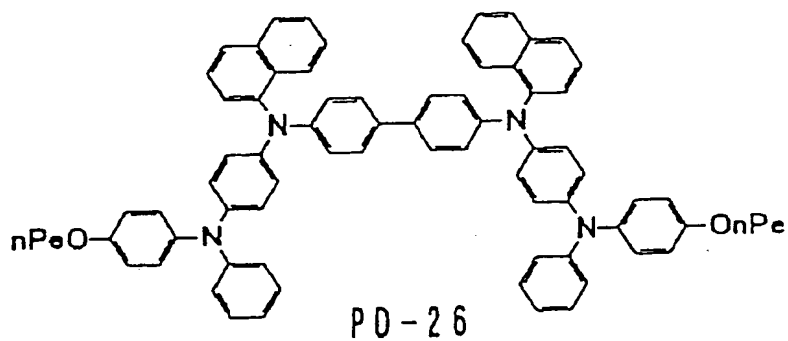
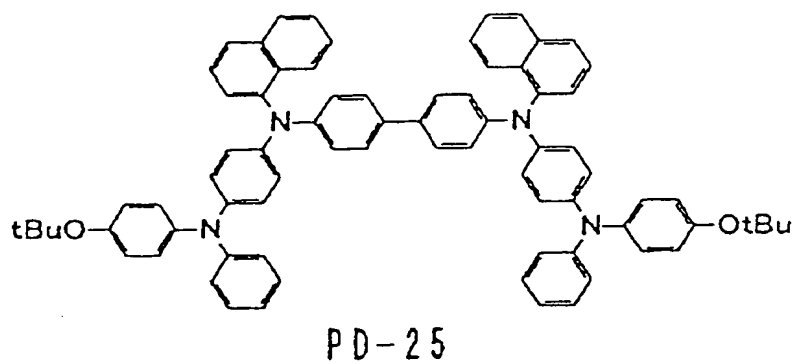
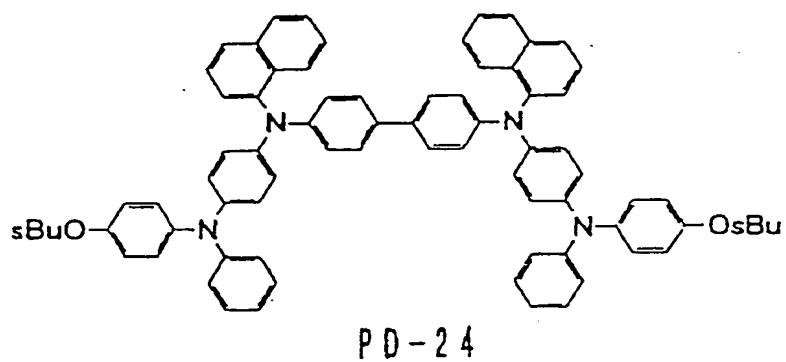
PD-21

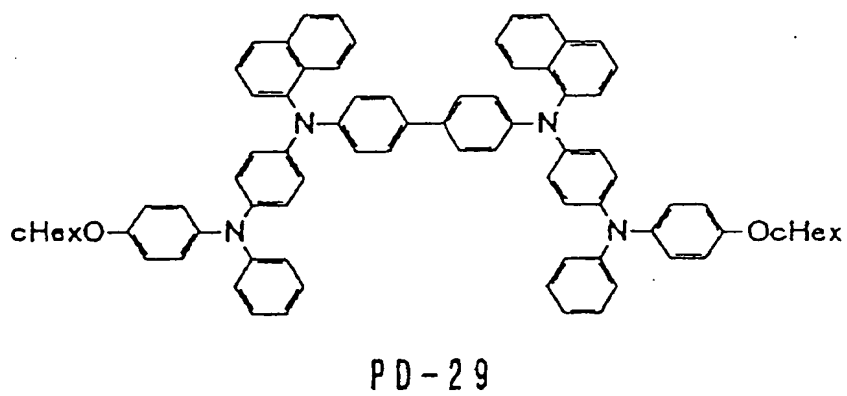
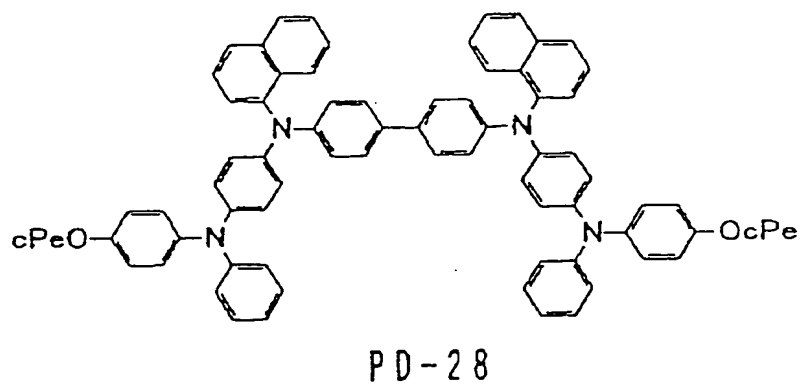
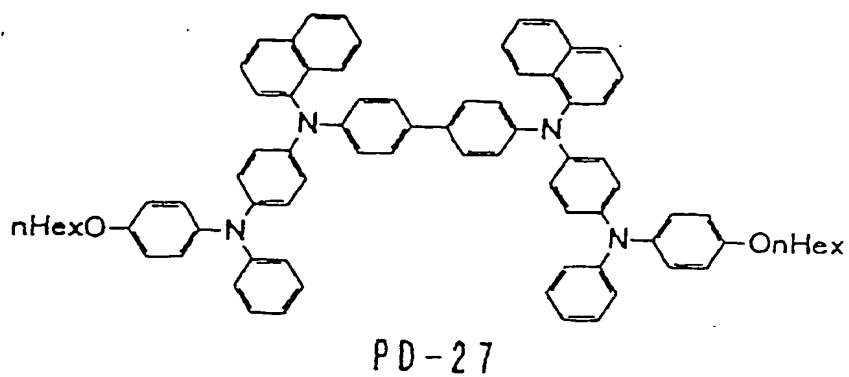


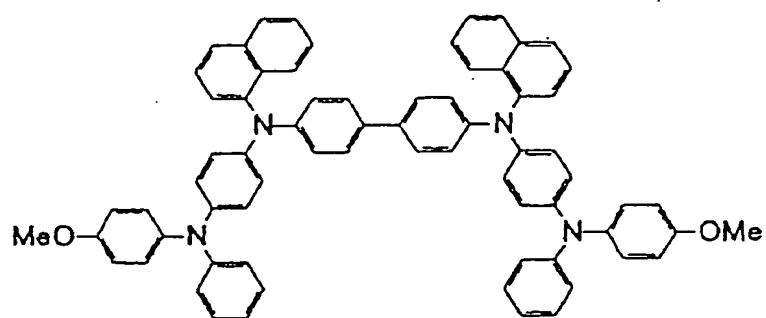
PD-22



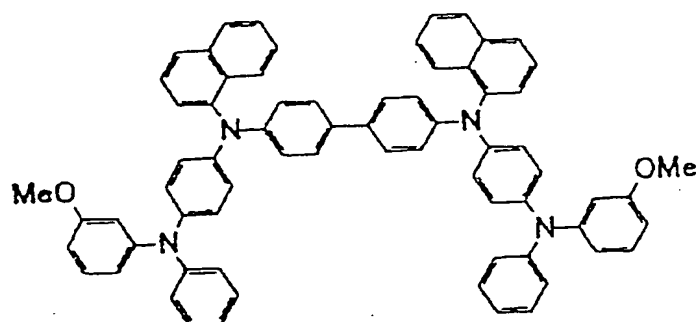
PD-23



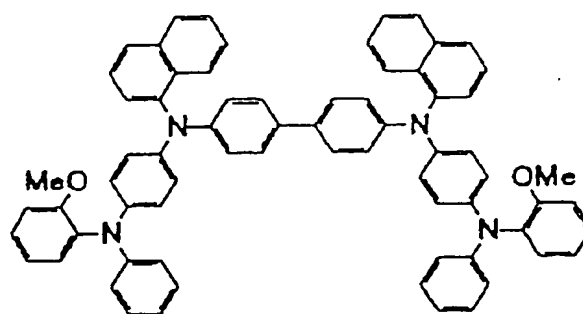




PD-30

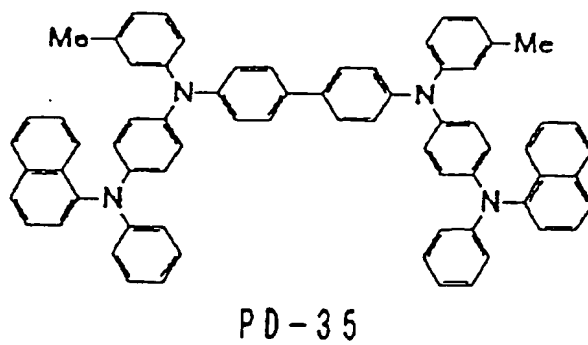
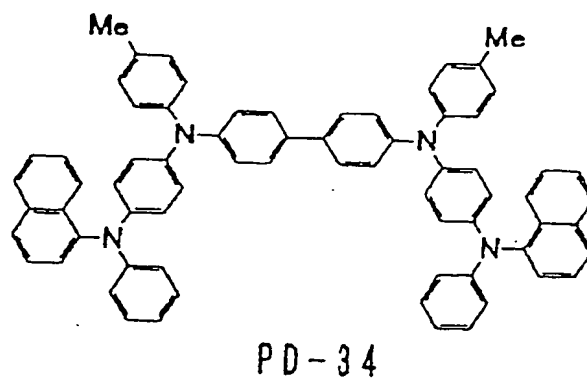
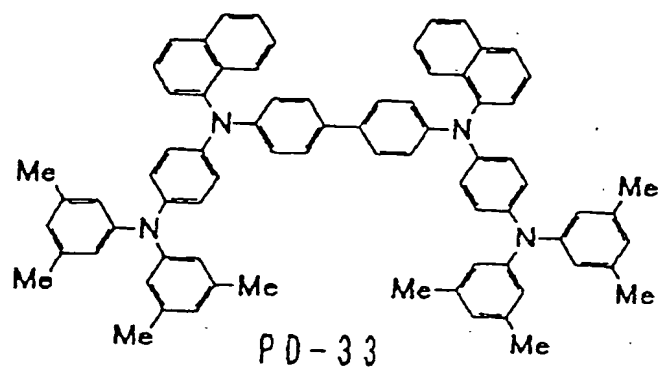


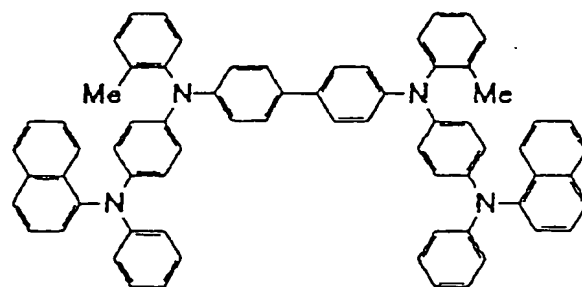
PD-31



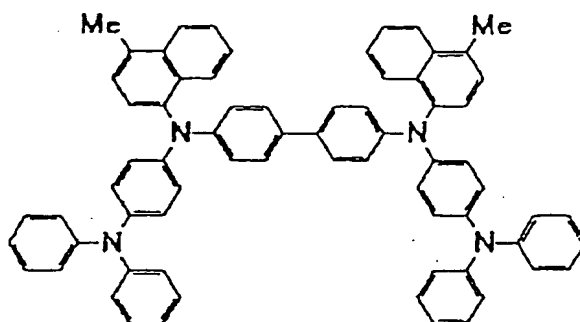
PD-32



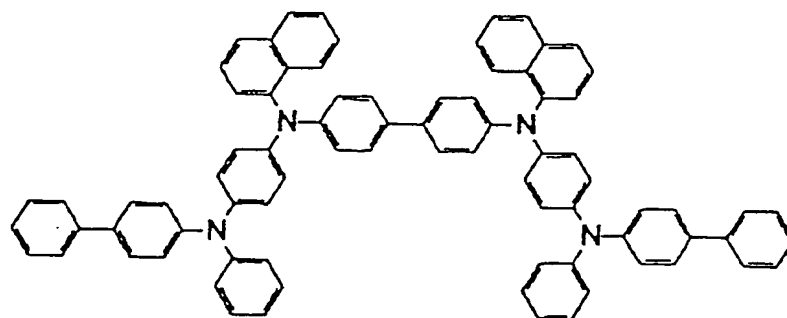




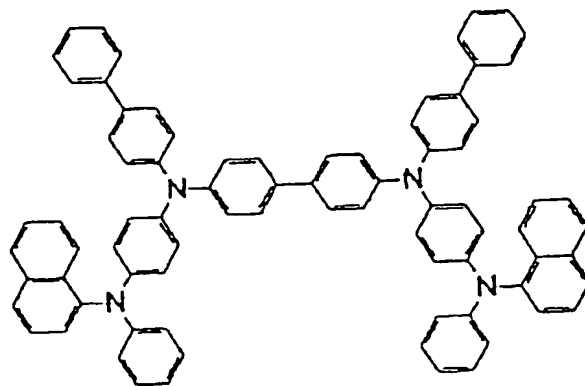
PD-36



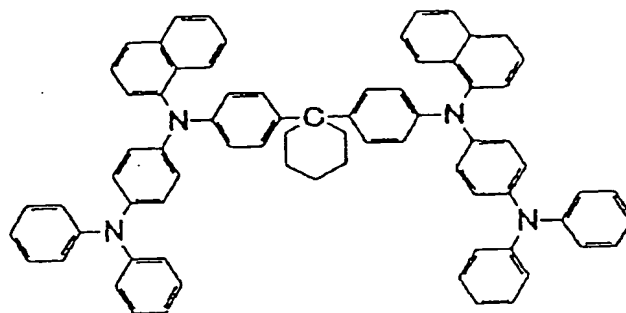
PD-37



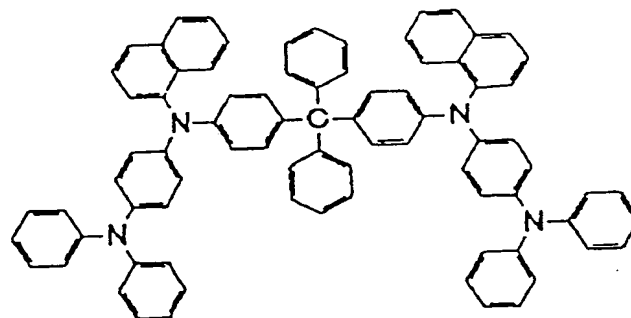
PD-38



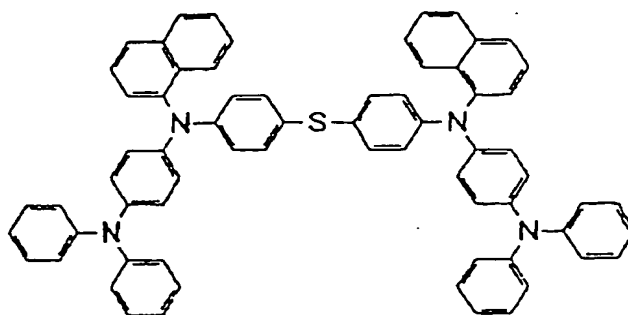
PD-39



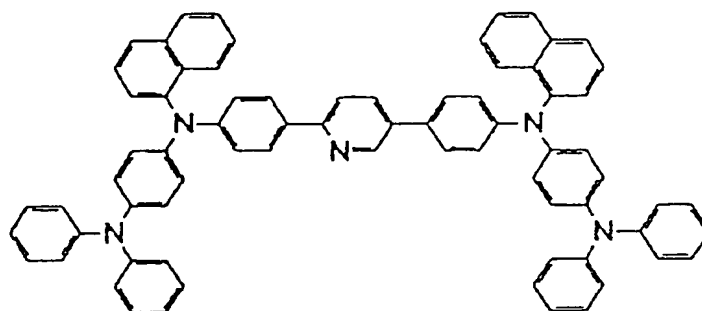
PD-40



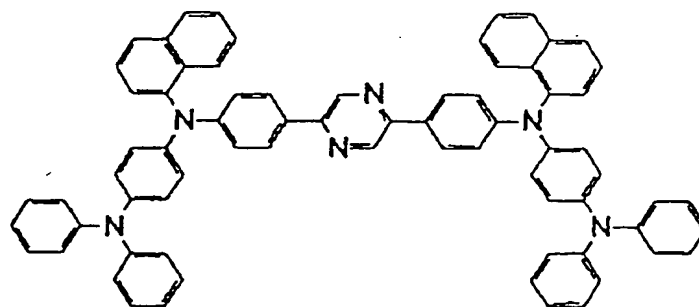
PD-41



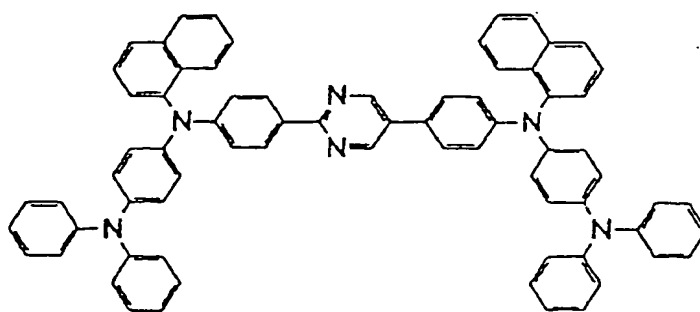
PD-42



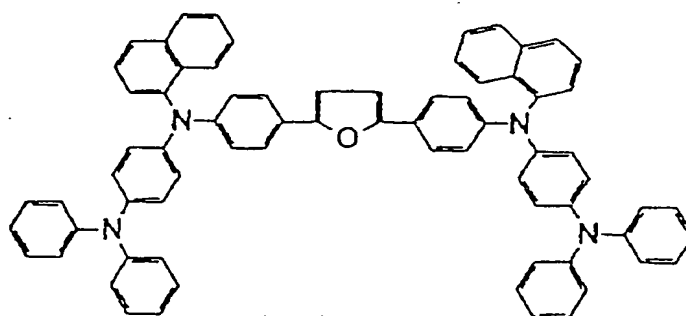
PD-43



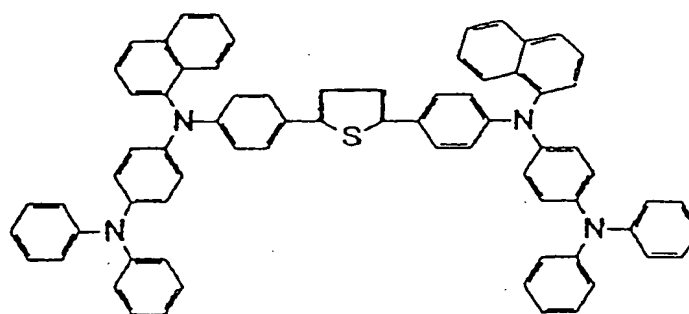
PD-44



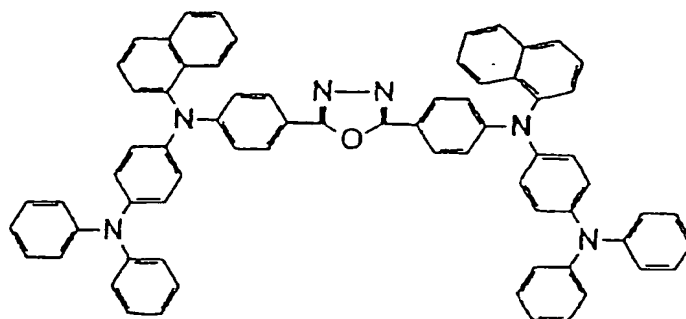
PD-45

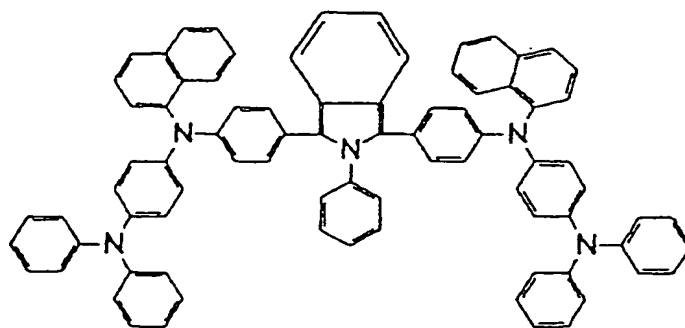


PD-46

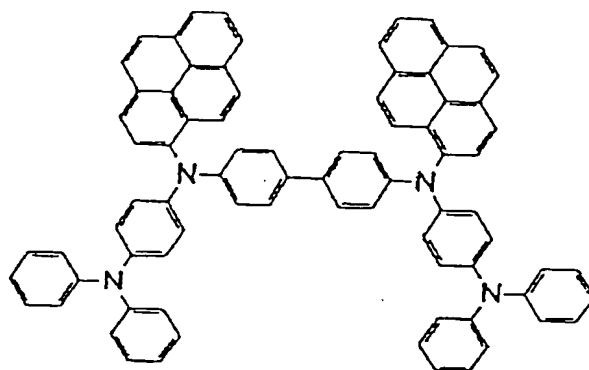


PD-47

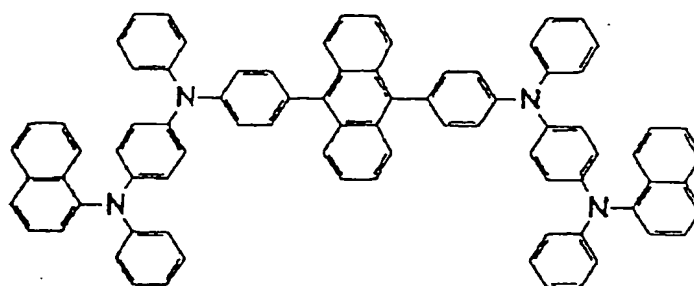




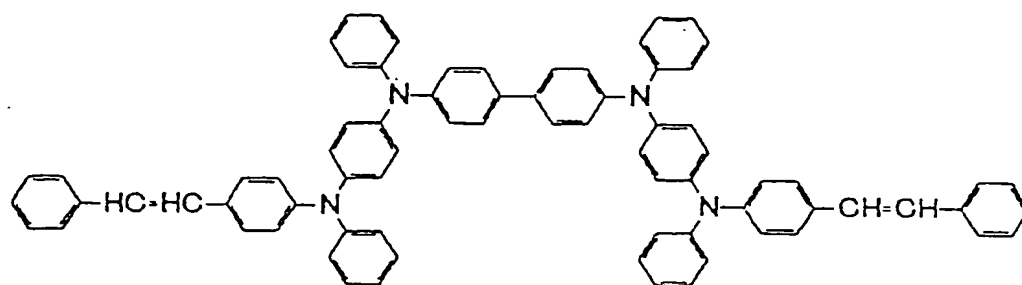
PD-51



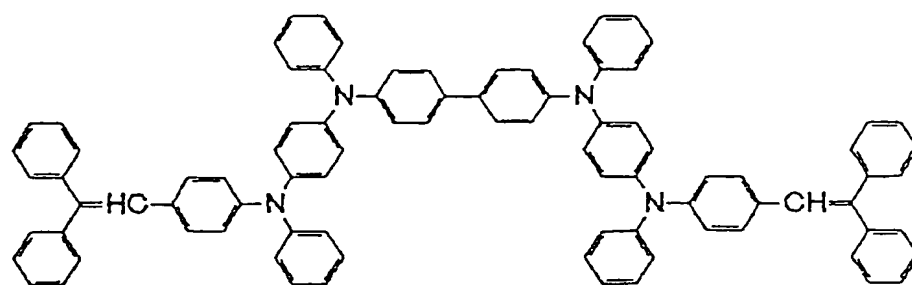
PD-52



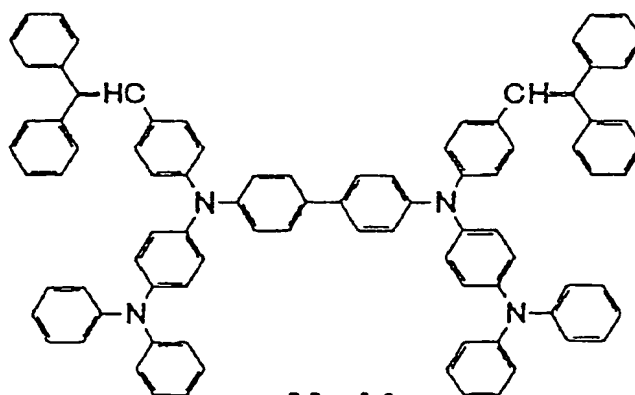
PD-53



PD-54

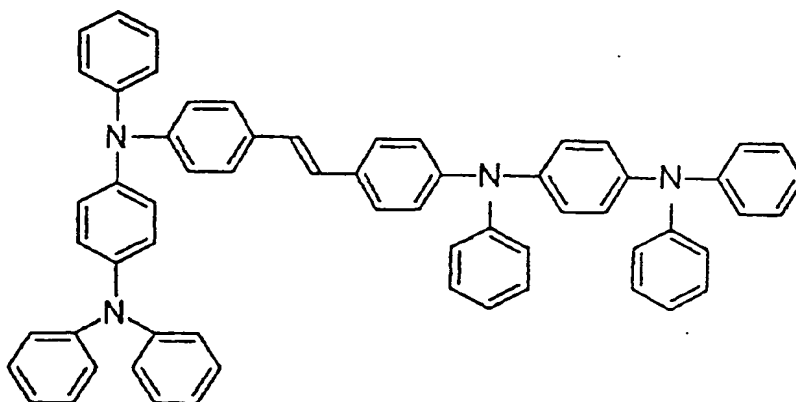


PD-55

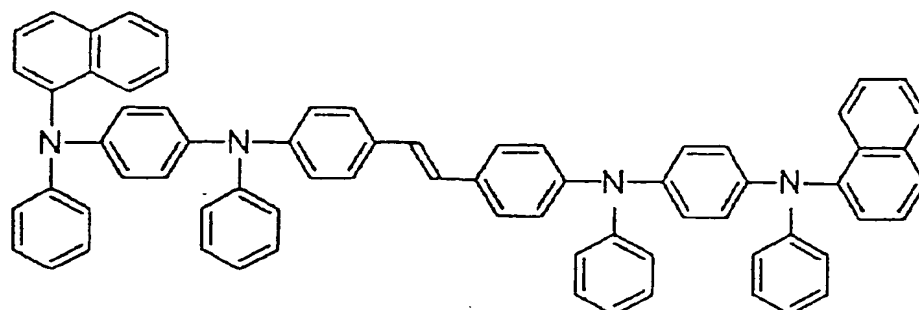


PD-56

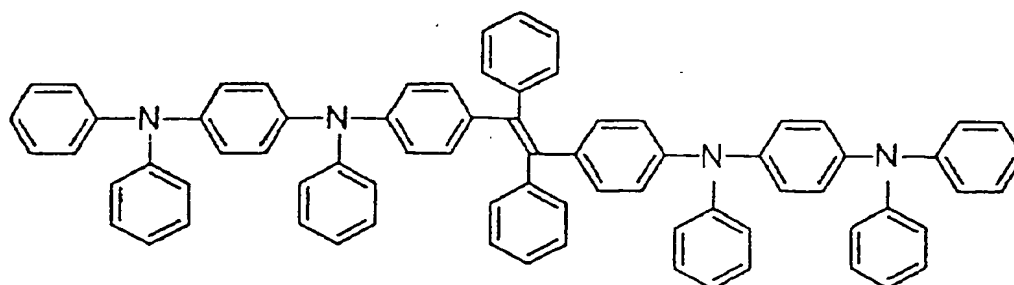




PD-57

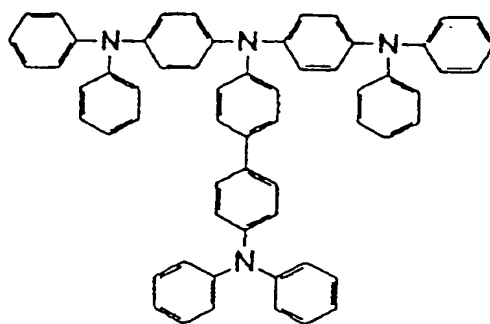


PD-58

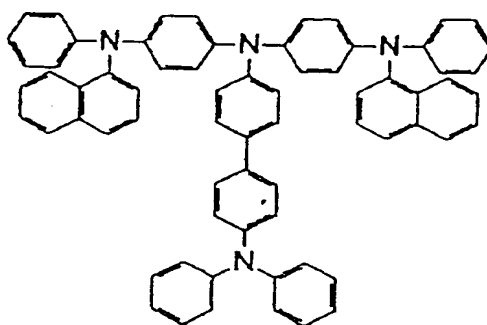


PD-59

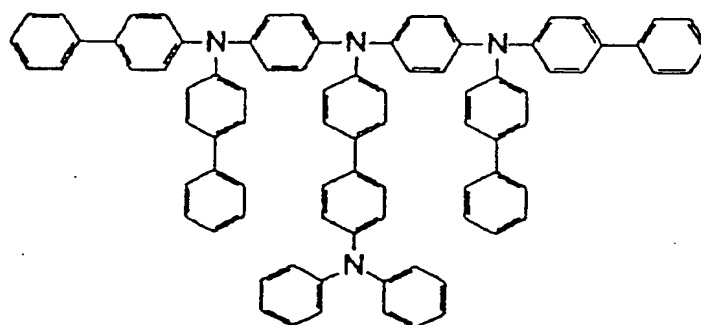
そして、前記一般式 (II) で表されるフェニレンジアミン誘導体の具体例としては、以下の化学式 [PT-01] ~ [PT-31] で表される化合物が挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されるものではない。



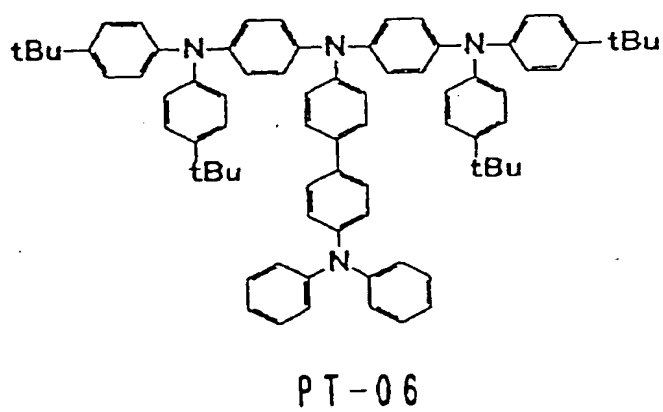
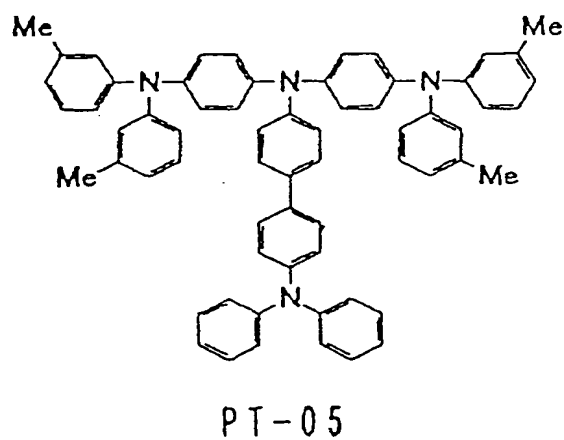
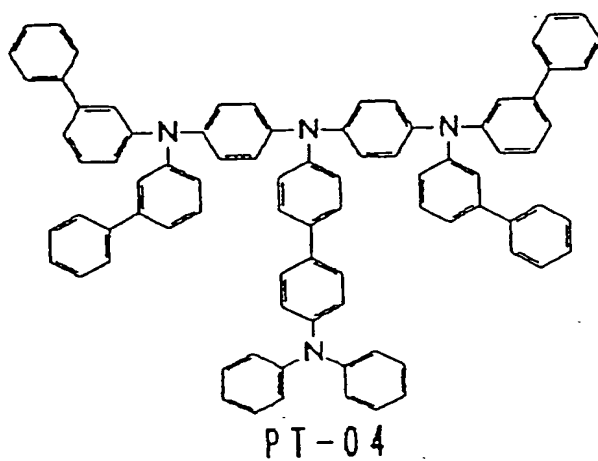
PT-01

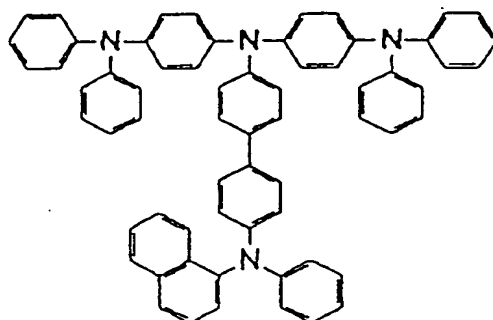


PT-02

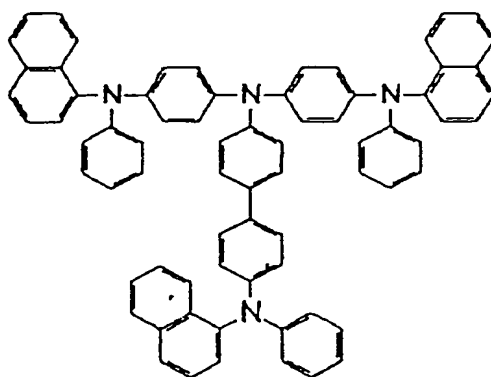


PT-03

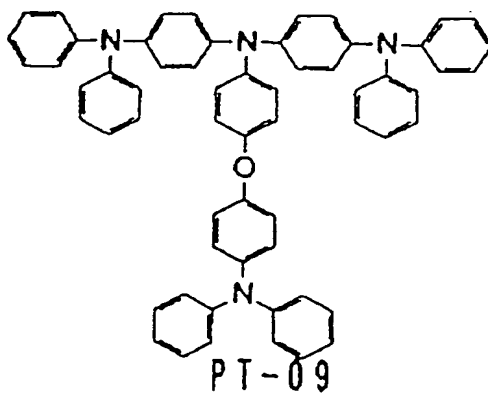




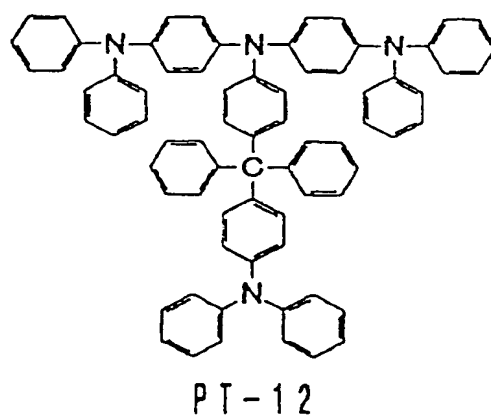
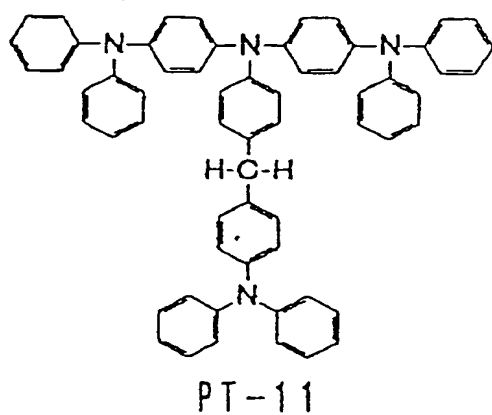
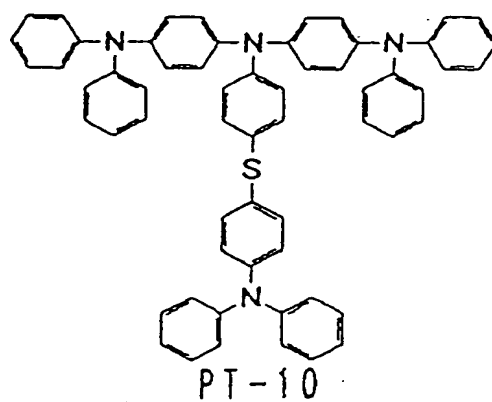
PT-07

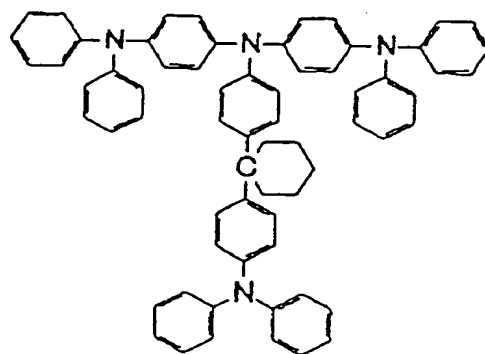


PT-08

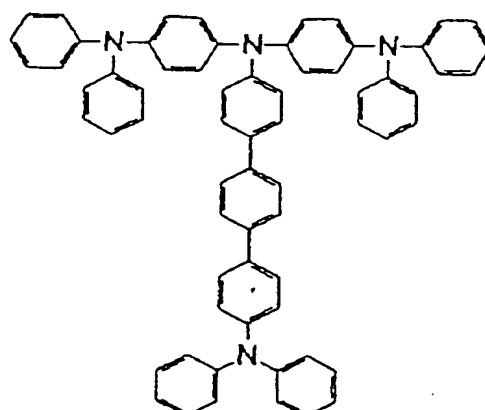


PT-09

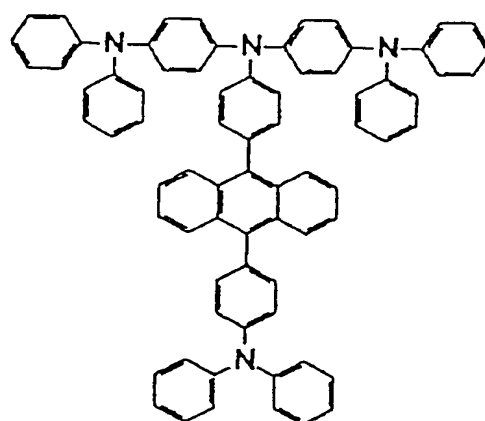




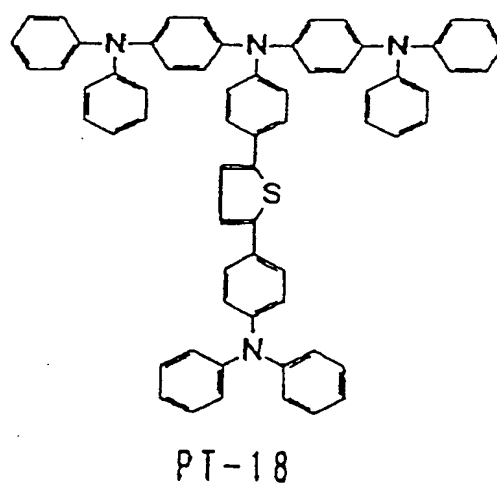
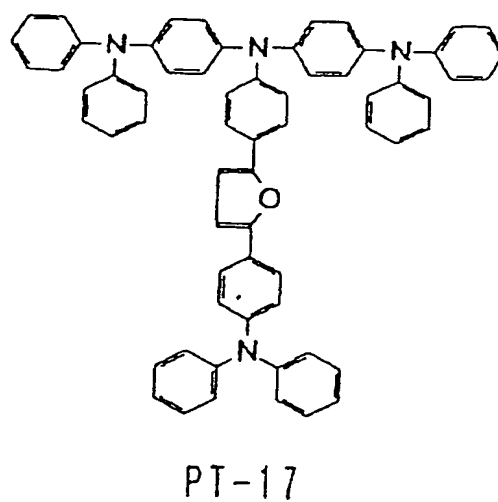
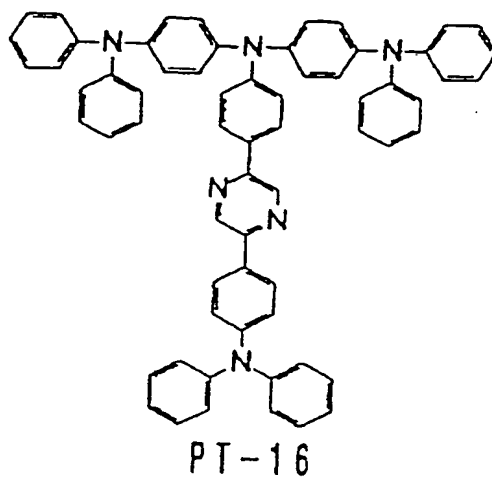
PT-13

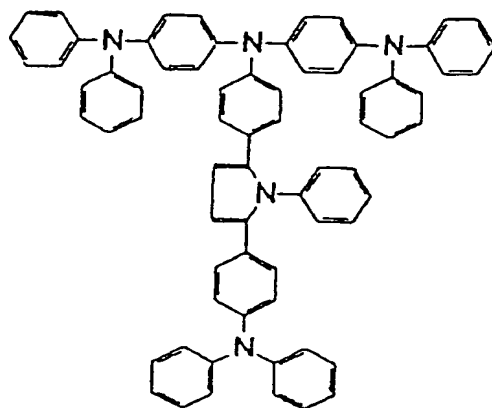


PT-14

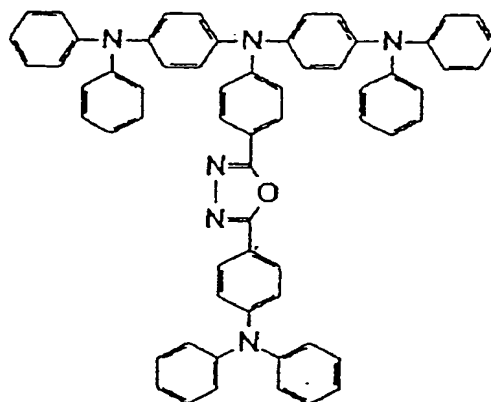


PT-15

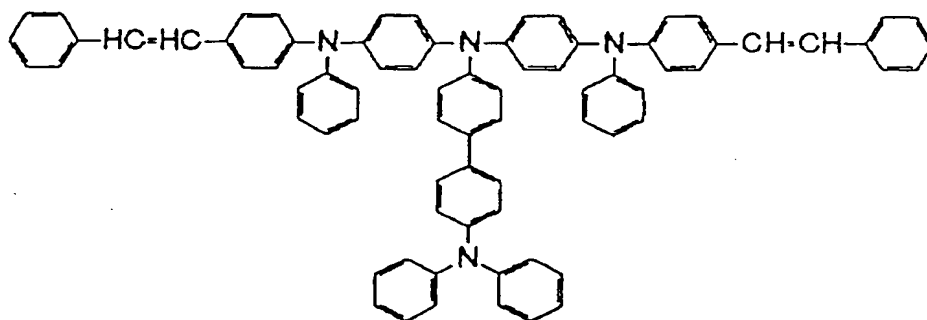




PT-19

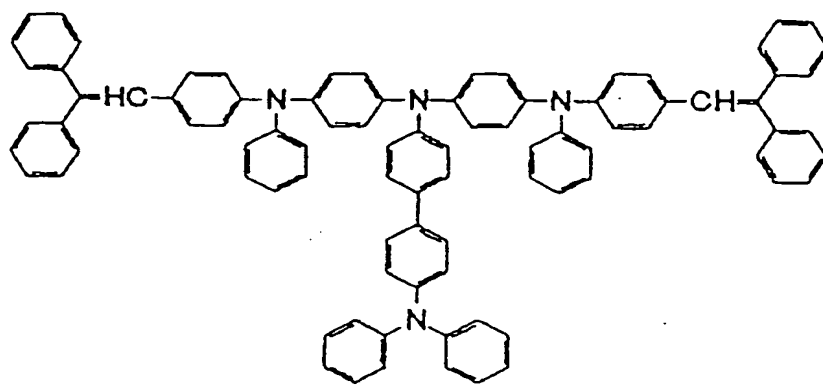


PT-20

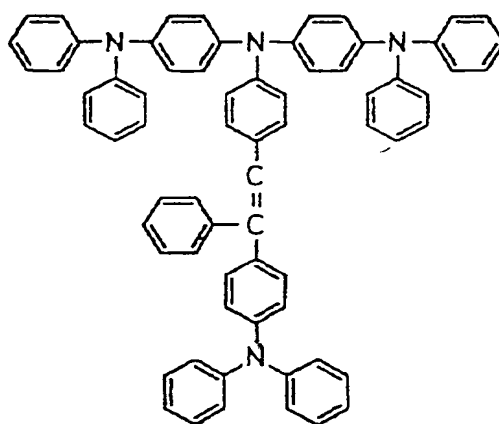


PT-21

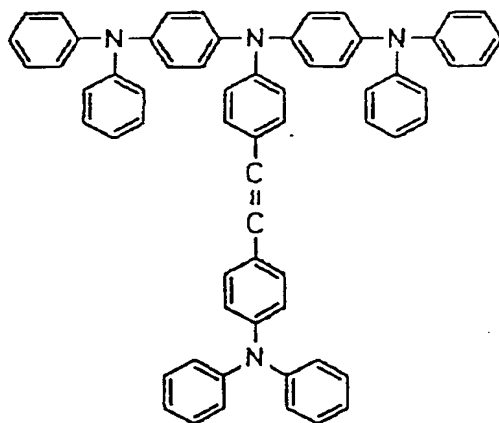




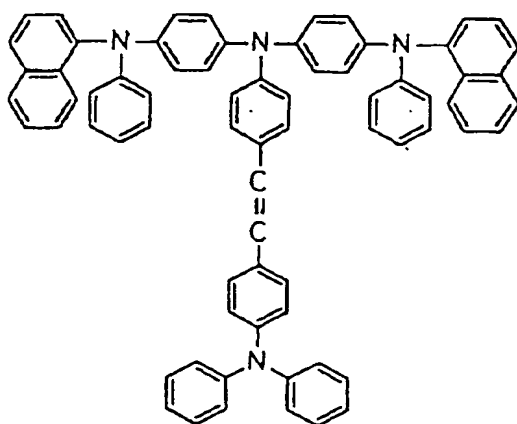
PT-22



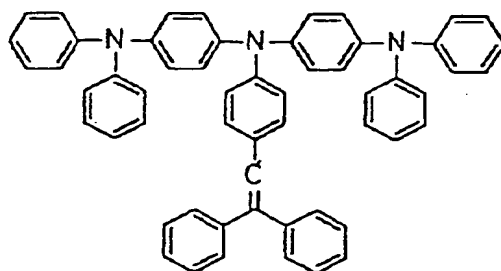
PT-23



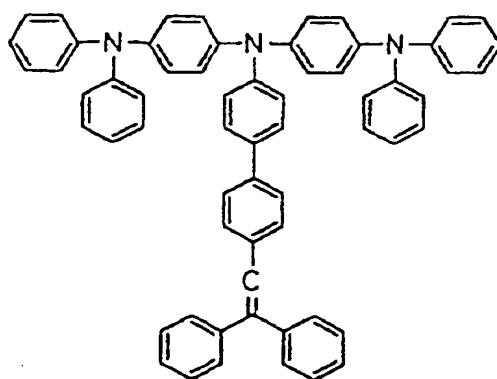
PT-24



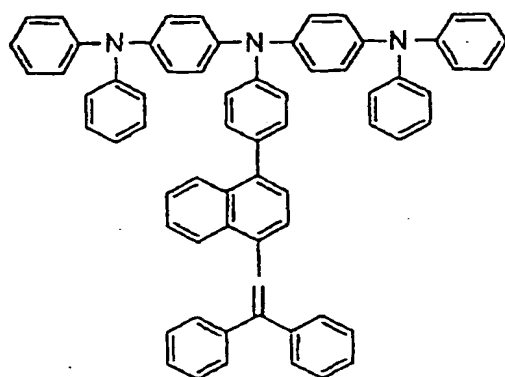
PT-25



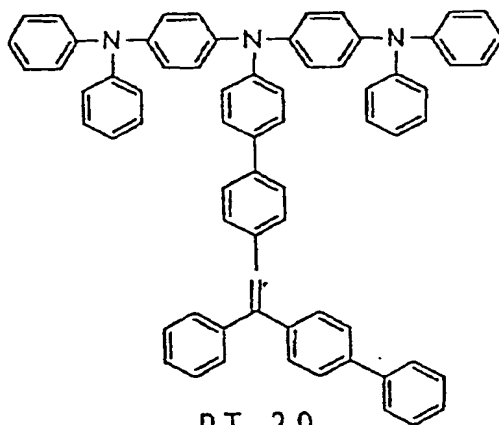
PT-26



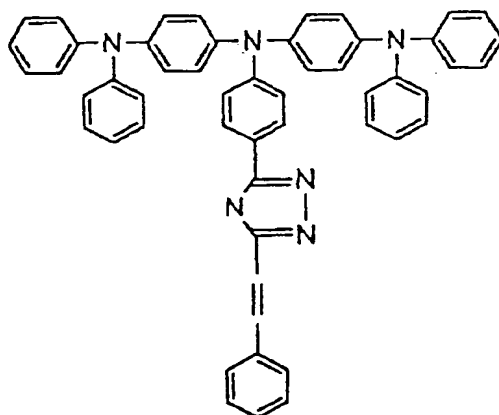
PT-27



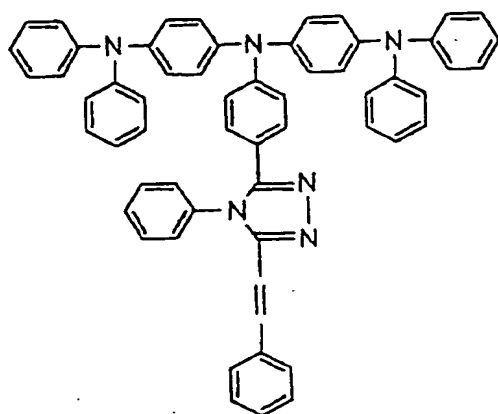
PT-28



PT-29



PT-30



PT-31

このような一般式 (I)、(II) および (II)' の化合物は、イオン化ポテンシャルが小さいために、精製中に酸化を受けるなど、不純物が混入しやすく、この不純物によって、正孔移動度が小さくなる場合がある。

すなわち、前述した特開平 9-301934 号公報の方法では、蛍光スペクトルで観測されたように、高分子量芳香族アミン化合物に不純物が混入するため、トラップ等により十分な正孔移動度が得られない。

これに対し、本発明者らが化合物の精製方法について鋭意検討した結果、カラム精製の際に、溶媒としてトルエン／ヘキサン系の溶媒を用いることで純粋な化合物が得られることを見出した。この精製方法によれば、特開平 9-301934 号公報に開示されたカラム精製にハロゲン系溶媒を用いる方法よりも純度の高い化合物が得られる。

さらに、0.01 mmHg 以下の高真空下で昇華精製を行うことにより、図 1 に示すようなピーク波長が 400～480 nm の間にある蛍光スペクトルを備えた純粋なフェニレンジアミン二量体を得ることができる。このように、本発明者らは、青色ないし紫色蛍光（ピーク波長 400～480 nm）を示す本発明のフェニレンジアミン二量体でなければ、正孔移動度が  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上とならないことを確認している。

## (B) 有機EL素子の構成、材料

本発明の化合物を含有させて有機EL素子を作製するにあたっては、通常有機EL素子を作製する際に用いられる構成、材料を用いることが可能である。

以下、その為の適切な構成、材料について説明する。

### 〈1〉有機EL素子の構成

以下に本発明に用いられる有機EL素子の代表的な構成例を示す。もちろん、本発明はこれに限定されるものではない。

- ①陽極／発光層／陰極
- ②陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- ③陽極／発光層／電子注入層／陰極
- ④陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- ⑤陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- ⑥陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- ⑦陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- ⑧陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常⑧の構成が好ましく用いられる。

本発明の化合物は、このような構成要素中の正孔輸送帯域に含有されている。含有させる量は30～100モル%から選ばれる。

### 〈2〉透光性基板

本発明の有機EL素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛

ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

### 〈3〉陽極

陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性材料が挙げられる。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率を10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

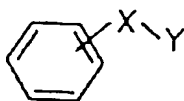
### 〈4〉有機発光層

有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。すなわち、  
①注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能  
②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能  
③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能がある。

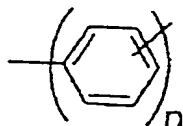
但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

有機EL素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により次のような化合物が挙げられる。

まず、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記の一般式で表される化合物が挙げられる。



この一般式において、Xは下記化合物を示す。



ここで、nは2, 3, 4, または5である。

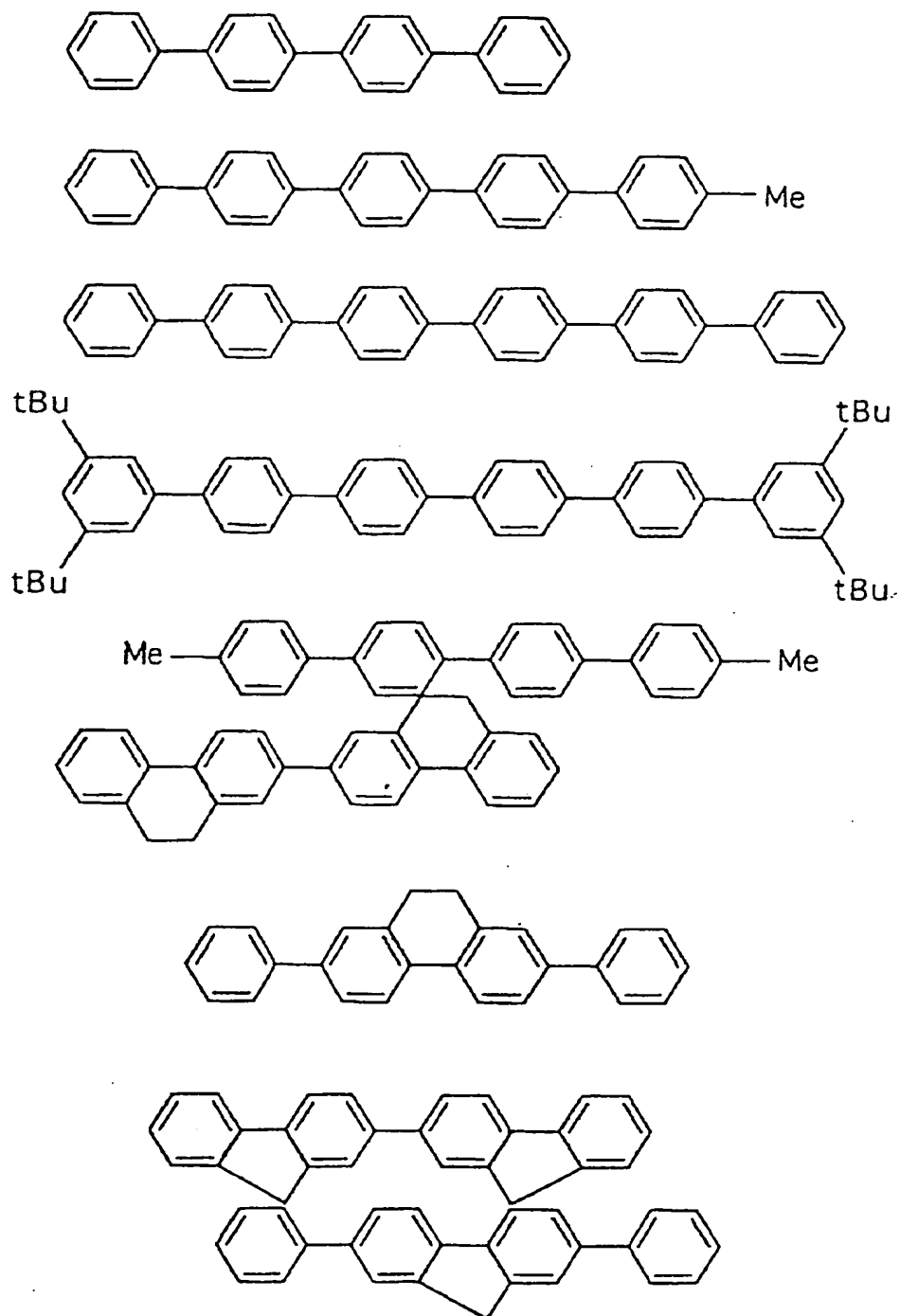
またYは下記化合物を示す。



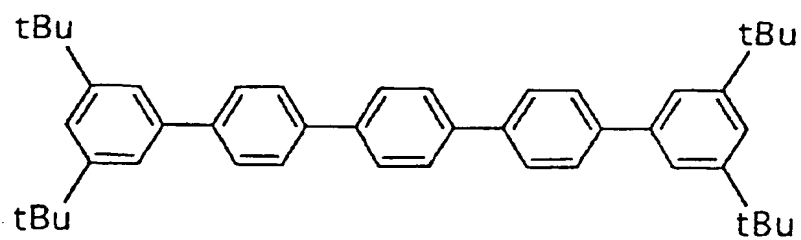
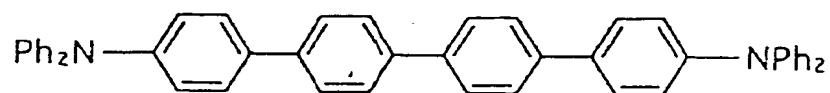
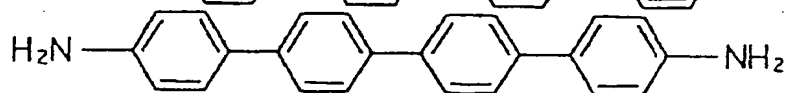
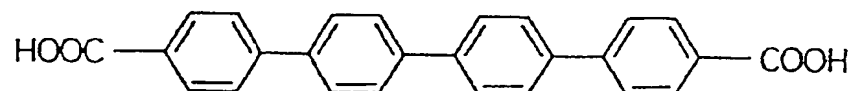
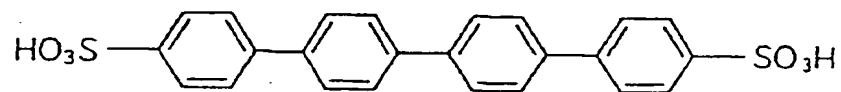
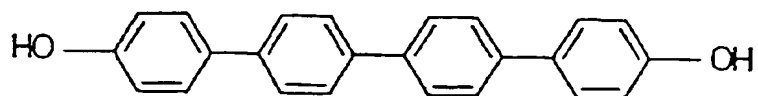
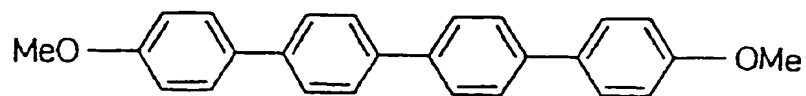
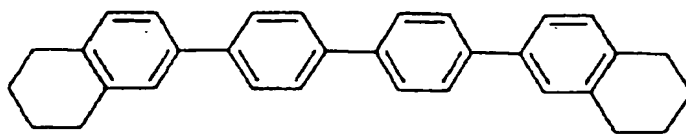
このような一般式で表される化合物は、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基に、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等が、単独または複数置換したものであってもよい。

また、これらは互いに結合し、飽和5員環、飽和六員環を形成してもよい。またフェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で結合したものは結合性が良く、平滑な蒸着膜の形成のために好ましい。

具体的には以下の化合物である。特に、p-クオターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。







また、青色から緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を挙げることができる。

具体的に化合物名を示せば、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものを挙げることができる。さらに他の有用な化合物はケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628～637頁および640頁に列挙されている。

前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下A1qと略記する)等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビントリジオン等を挙げることができる。

前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。

また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層の材料として用いることができる。

その他のものとして、例えば、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば、12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713 (1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻,

L 7 9 9 (1 9 9 0 年) )、ナフタルミド誘導体 (特開平 2-3 0 5 8 8 6 号公報)、ペリレン誘導体 (特開平 2-1 8 9 8 9 0 号公報)、オキサジアゾール誘導体 (特開平 2-2 1 6 7 9 1 号公報、または第 3 8 回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体 (特開平 2-2 2 0 3 9 3 号公報)、ピラジリン誘導体 (特開平 2-2 2 0 3 9 4 号公報)、シクロペンタジエン誘導体 (特開平 2-2 8 9 6 7 5 号公報)、ピロロピロール誘導体 (特開平 2-2 9 6 8 9 1 号公報)、スチリルアミン誘導体 (A p p l. P h y s. L e t t., 第 5 巻, L 7 9 9 (1 9 9 0 年)、クマリン系化合物 (特開平 2-1 9 1 6 9 4 号公報)、国際特許公報 WO 9 0 / 1 3 1 4 8 や A p p l. P h y s. L e t t., v l 5 8, 1 8, P 1 9 8 2 (1 9 9 1) に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

本発明では特に発光層の材料として、芳香族ジメチリディン系化合物 (欧州特許第 0 3 8 8 7 6 8 号明細書や特開平 3-2 3 1 9 7 0 号公報に開示のもの) を用いることが好ましい。具体例としては、4, 4'-ビス (2, 2-ジ-*tert*-ブチルフェニルビニル) ビフェニル、(以下、DTBPBBi と略記する)、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル (以下DPVBi と略記する) 等、およびそれらの誘導体を挙げるることができる。

さらに、特開平 5-2 5 8 8 6 2 号公報等に記載されている一般式 (Rs-Q) 2-A1-O-L で表される化合物も挙げられる (上記式中、L はフェニル部分を含んでなる炭素原子 6 ~ 2 4 個の炭化水素であり、O-L はフェノラート配位子であり、Q は置換 8-キノリノラート配位子を表し、Rs はアルミニウム原子に置換 8-キノリノラート配位子が 2 個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた 8-キノリノ

ラート環置換基を表す)。

具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(以下PC-7)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)(以下PC-17)等が挙げられる。

その他、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては上記に記載した発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えば、クマリン系あるいは上記記載のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。

具体的にはホストとして、ジスチルアアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくはDPVB<sub>i</sub>、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアアリーレン、特に好ましくは、例えば、N,N-ジフェニルアミノビニルベンゼン(DPAVB)を挙げることができる。

白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、下記のものを挙げることができる。

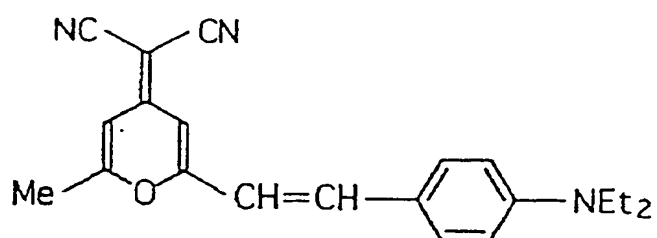
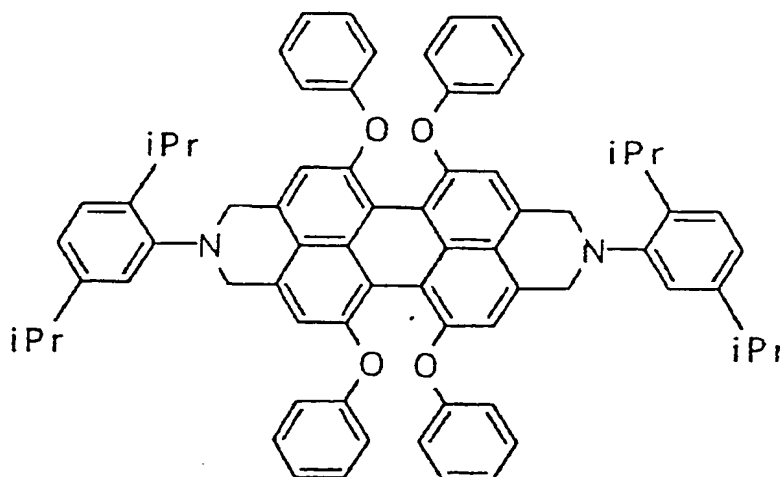
- ①有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの(欧州特許第0390551号公報)
- ②①と同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの(特開平3-230584号公報)
- ③二層構造の発光層が記載されているもの(特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報)
- ④発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの(特開平4-51491号公報)
- ⑤青色発光体(蛍光ピーク380~480nm)と緑色発光体(480~580nm)とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの

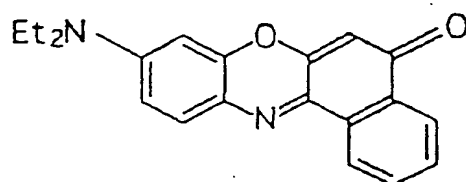
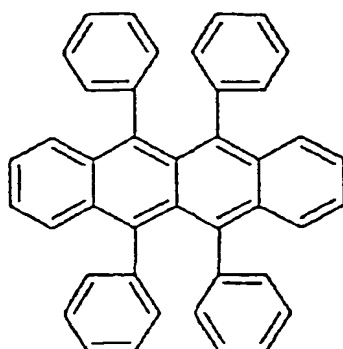
の（特開平6-207170号公報）

⑥青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの（特開平7-142169号公報）

中でも、⑤の構成のものが好ましく用いられる。

赤色蛍光体の例を以下に示す。





前記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、

状況に応じて適宜選択することができるが、通常  $5 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$  の範囲が好ましい。この発光層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

#### 〈5〉正孔注入層、正孔輸送層

正孔注入、輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常  $5.5 \text{ eV}$  以下と小さい。このような正孔注入、輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば  $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$  の界印加時に、少なくとも  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  であれば好ましい。

ここで、正孔注入、輸送材料として、前述した一般式 (I) または一般式 (II) で表されるフェニレンジアミン誘導体を用いることが好ましい。この際、前述した本発明の化合物単独で正孔注入、輸送層を形成しても良いし、他の材料と混合して用いても良い。

本発明の化合物と混合して正孔注入、輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

具体例として、例えば、トリアゾール誘導体（米国特許 3, 112, 197 号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許 3, 189, 447 号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭 37-16096 号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許 3, 615, 402 号明細書、同第 3, 820, 989 号明細書、同第 3, 542, 544 号明細書、特公昭 45-555 号公報、同 51-1098

3号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等に記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号



公報、同 57-11350 号公報、同 57-1487.49 号公報、特開平 2-311591 号公報等参照)、スチルベン誘導体 (特開昭 61-210363 号公報、同第 61-228451 号公報、同 61-14642 号公報、同 61-72255 号公報、同 62-47646 号公報、同 62-36674 号公報、同 62-10652 号公報、同 62-30255 号公報、同 60-93455 号公報、同 60-94462 号公報、同 60-174749 号公報、同 60-175052 号公報等参照)、シラザン誘導体 (米国特許第 4,950,950 号明細書)、ポリシラン系 (特開平 2-204996 号公報)、アニリン系共重合体 (特開平 2-282263 号公報)、特開平 1-211399 号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー (特にチオフェンオリゴマー) 等を挙げることができる。

正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物 (特開昭 63-2956965 号公報等) に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物 (米国特許第 4,127,412 号明細書、特開昭 53-27033 号公報、同 54-58445 号公報、同 54-149634 号公報、同 54-64299 号公報、同 55-79450 号公報、同 55-144250 号公報、同 56-119132 号公報、同 61-295558 号公報、同 61-98353 号公報、同 63-295695 号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、米国特許第 5,061,569 号に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば 4,4'-ビス (N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ) ビフェニル (以下 NPD と略記する)、また特開平 4-308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4,4',4"-トリス

(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入、輸送層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入、輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していれば、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記正孔注入、輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入、輸送層を積層したものであってもよい。

また、有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミン dendrimer 等の導電性 dendrimer 等を用いることができる。

#### 〈6〉電子注入層

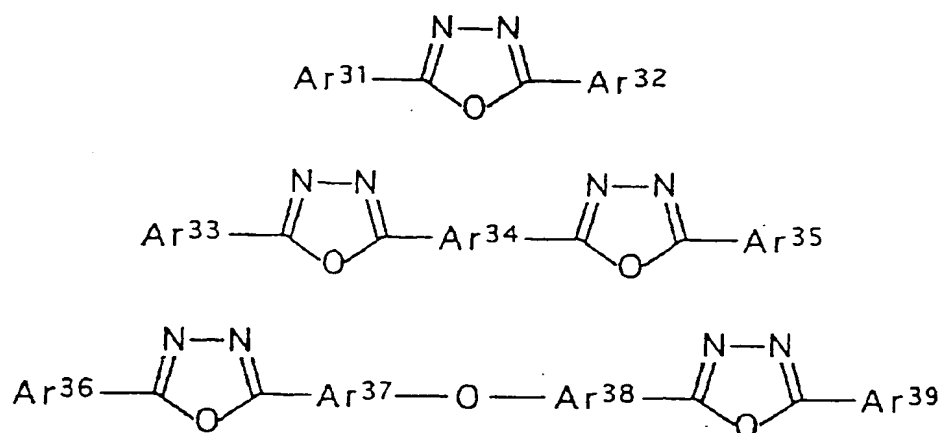
電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノ

リン) のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

例えば、発光材料の項で記載した A 1 q を電子注入層として用いることができる。

一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

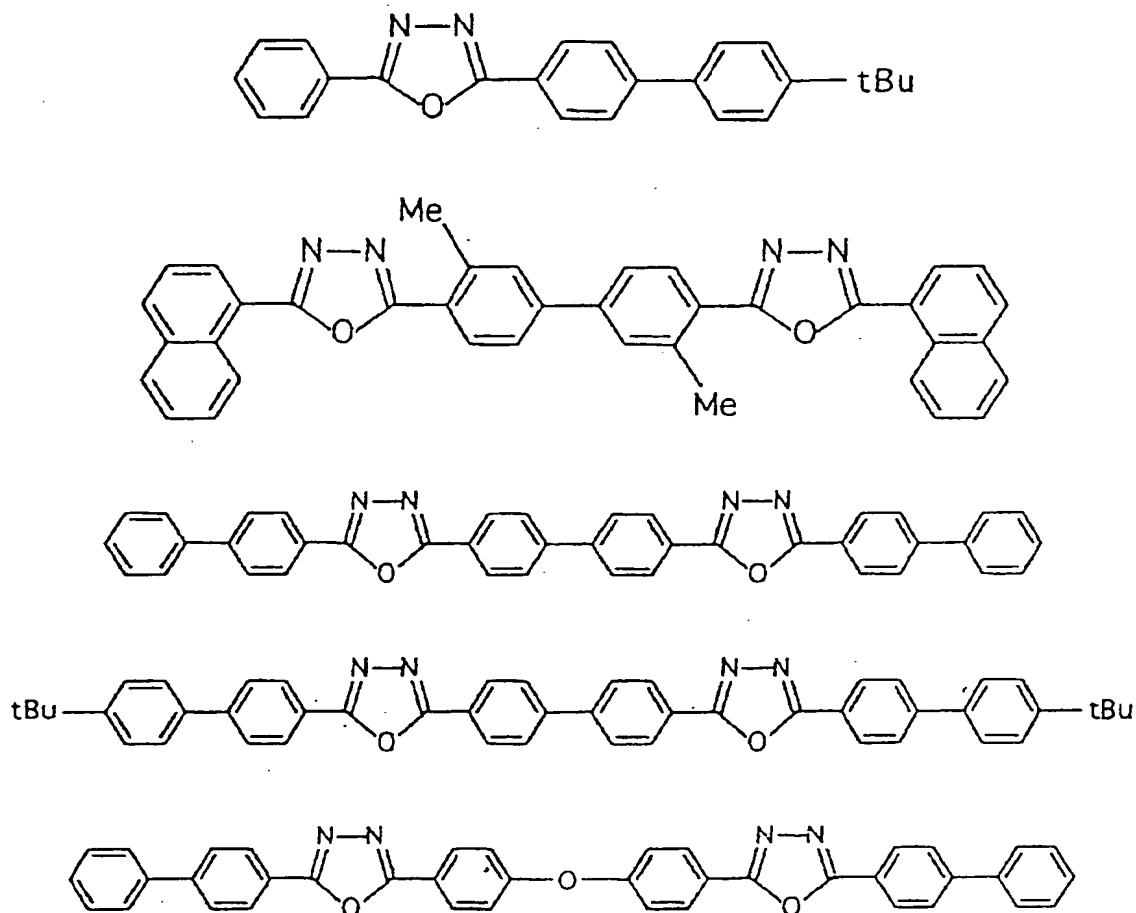


(式中  $\text{Ar}^{31}$ ,  $\text{Ar}^{32}$ ,  $\text{Ar}^{33}$ ,  $\text{Ar}^{35}$ ,  $\text{Ar}^{36}$ ,  $\text{Ar}^{39}$  はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また  $\text{Ar}^{34}$ ,  $\text{Ar}^{37}$ ,  $\text{Ar}^{38}$  は置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

ここで、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また置換基としては炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが

好ましい。

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のを挙げることができる。



#### 〈7〉 陰極

陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニ

ウム／酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega$ /□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1 $\mu$ m、好ましくは50～200nmである。

#### 〈8〉有機EL素子の作製

以上例示した材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 $\mu$ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。

次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450℃、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度

−50〜300℃、膜厚5nm〜5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

本発明の化合物は、正孔輸送帯域のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。またスピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は、金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

これまで記載してきた有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を−の極性にして、5〜40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さら

に、交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

〔フェニレンジアミン誘導体〕

本発明のフェニレンジアミン二量体を表す一般式 (III)、(IV) および (V) における核炭素数 6 ~ 24 のアリール基の例としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基およびアルコキシ基、スチリル基等が挙げられる。

核炭素数 6 ~ 24 のアリール基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ターフェニル基、ピレニル基等が挙げられ、特に、フェニル基、ナフチル基が好適である。

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基の例として、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等が挙げられる。

また炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基の例として、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、n-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

スチリル基としては、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2- (ナフチル-1-イル) ビニル-1-イル、2, 2-ビス (ジフェニル-1-イル) ビニル-1-イル基などが挙げられる。特に、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基が好適である。

一般式 (III) における X、(IV) における Y および (V) における Y はそれぞれ連結基であり、単結合、核炭素数 6 ~ 24 のアリーレン、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換または無置換のビニル結合である。

核炭素数 6 ～ 24 のアリーレンの例としては、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン、アントラニレン、ターフェニルレン、ピレニレン等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 6 のアルキレンとしては、メチレン、イソプロピレン、シクロプロピレン等が挙げられる。

ジフェニルメチレンは前述の炭素数 1 ～ 6 のアルキルまたはアルコキシ基で置換されていてもよい。

芳香族ヘテロ環の例としては、ピロール、フラン、チオフェン、シロール、トリアジン、オキサジアゾール、トリアゾール、オキサゾール、キノリン、キノキサリン、ピリミジン等である。

また、一般式 (III) 中の  $A_{r13} \sim A_{r18}$  のうち少なくともひとつは、核炭素数 10 ～ 24 のスチリル基で置換されたアリール基であるか、または  $A_{r15}$ 、 $A_{r18}$ 、X のいずれかが核炭素数 10 ～ 24 の縮合芳香族環、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル基である。

そのような縮合芳香族環の例としては、ナフチル、アントラニル、ピレニル、フェナンスチリル基が挙げられるが、特に好適なのはナフチル基である。

スチリル基としては、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2,2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2-(ナフチル-1-イル)ビニル-1-イル、2,2-ビス(ジフェニル-1-イル)ビニル-1-イル基などが挙げられる。特に2,2-ジフェニルビニル-1-イル基が好適である。

芳香族ヘテロ環としては、ピロール、フラン、チオフェン、シロール、トリアジン、オキサジアゾール、トリアゾール、オキサゾール、キノリン、キノキサリン、ピリミジンなどである。



$R^7$ 、 $R^8$ として、好ましいアルキル基の例としては、メチルエチル、*i*-ブピル、*t*-ブチル等であり、好ましいアルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、*t*-ブトキシ等である。

また、 $X$ が単結合であるときは、 $R^7$ 、 $R^8$ が結合し、置換または無置換のフルオレンからなる2価の基も好ましい。

また、一般式 (IV) 中の、 $Ar^{19} \sim Ar^{24}$ のうち少なくともひとつは、核炭素数10～24のスチリル基で置換されたアリール基であるか、 $Ar^{19} \sim Ar^{24}$ 、 $Y$ のいずれかが核炭素数10～24の縮合芳香族環、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル基である。

そのような縮合芳香族環の例としては、ナフチル、アントラニル、ピレニル、フェナンスチリル基が挙げられるが、特に好適なのはナフチル基である。

スチリル基としては、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2- (ナフチル-1-イル) ビニル-1-イル、2, 2-ビス (ジフェニル-1-イル) ビニル-1-イル基などが挙げられる。特に2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基が好適である。

芳香族ヘテロ環としては、ピロール、フラン、チオフェン、シロール、トリアジン、オキサジアゾール、トリアゾール、オキサゾール、キノキサリン、ピリミジンなどである。

$R^9$ 、 $R^{10}$ として、好ましいアルキル基の例としては、メチルエチル、*i*-ブピル、*t*-ブチル等であり、好ましいアルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、*i*-プロポキシ、*t*-ブトキシ等である。

また、 $Y$ が単結合であるときは、 $R^9$ 、 $R^{10}$ が結合し、置換または無置換のフルオレンからなる2価の基も好ましい。

また、一般式 (V) 中の、 $A_r^{25} \sim A_r^{30}$  のうち少なくともひとつは、核炭素数 10 ~ 24 のスチリル基で置換されたアリール基であるか、 $A_r^{25} \sim A_r^{30}$ 、Y のいずれかが核炭素数 10 ~ 24 の縮合芳香族環、芳香族ヘテロ環、または、置換もしくは無置換のビニル基である。

そのような縮合芳香族環の例としては、ナフチル、アントラニル、ヒレニル、フェナンスチリル基が挙げられるが、特に好適なのはナフチル基である。

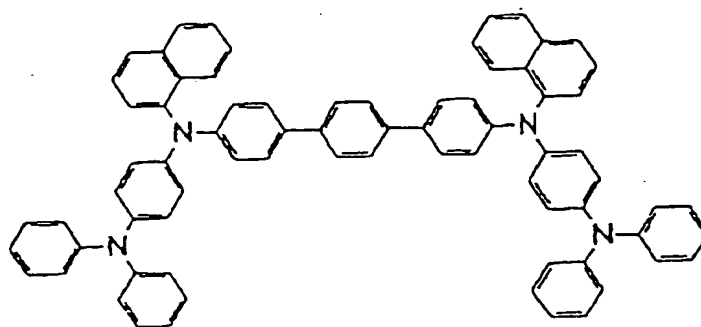
スチリル基としては、1-フェニルビニル-1-イル、2-フェニルビニル-1-イル、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル、2-フェニル-2-(ナフチル-1-イル)ビニル-1-イル、2, 2-ビス(ジフェニル-1-イル)ビニル-1-イル基などが挙げられる。特に2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基が好適である。

芳香族ヘテロ環としては、ピロール、フラン、チオフェン、シロール、トリアジン、オキサジアゾール、トリアゾール、オキサゾール、キノキサリン、ピリミジンなどである。

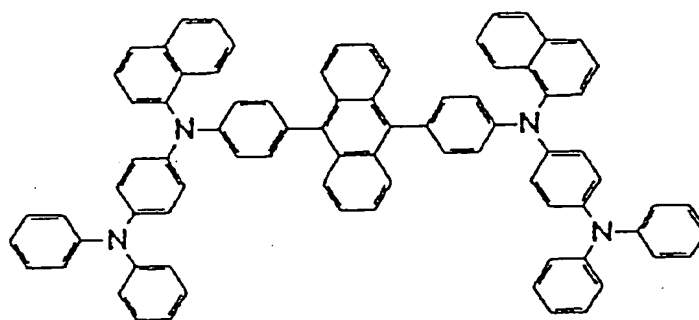
$R^{11}$ 、 $R^{12}$  として、好ましいアルキル基の例としては、メチルエチル、i-プロピル、t-ブチル等であり、好ましいアルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、t-ブトキシ等である。

また、Y が単結合であるときは、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  が結合し、置換または無置換のフルオレンからなる2価の基も好ましい。

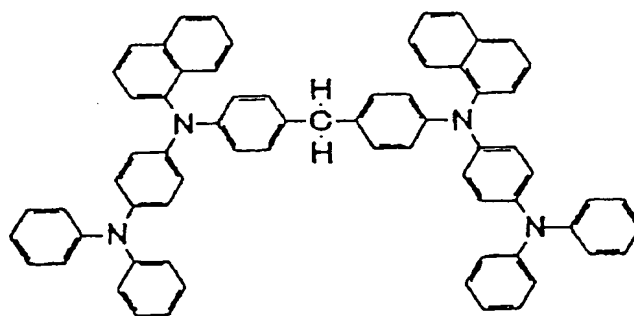
そして、前記一般式 (III) で表されるフェレンジアミン二量体の具体例としては、以下の化学式 [PD-01'] ~ [PD-56'] で表される化合物が挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されるものではない。



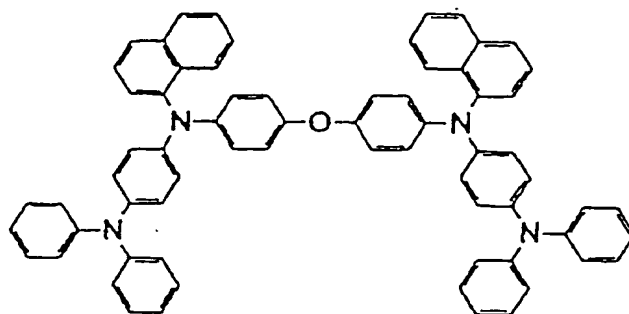
PD-01'



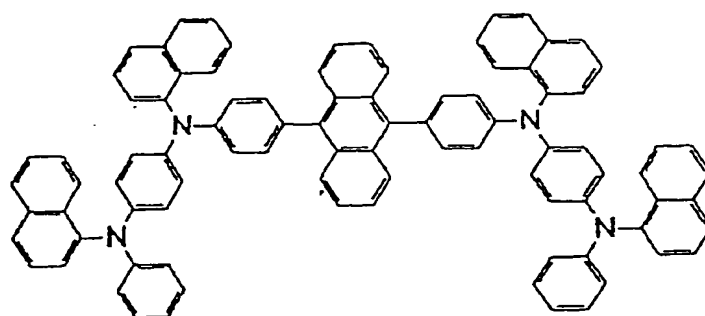
PD-02'



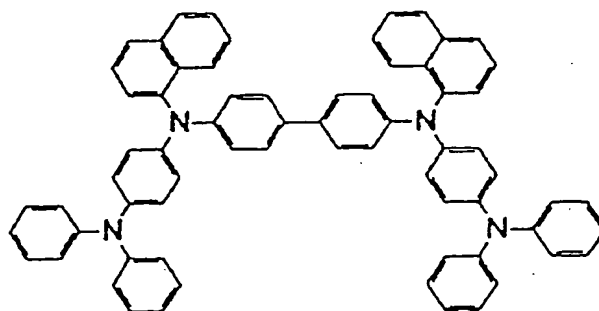
PD-03'



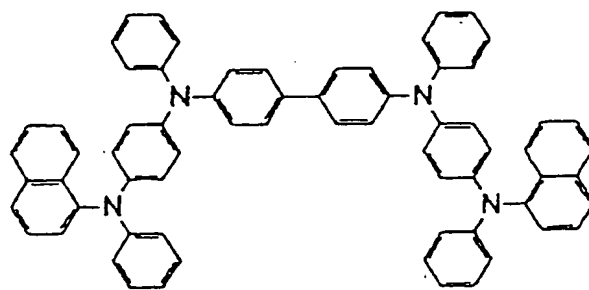
PD-04'



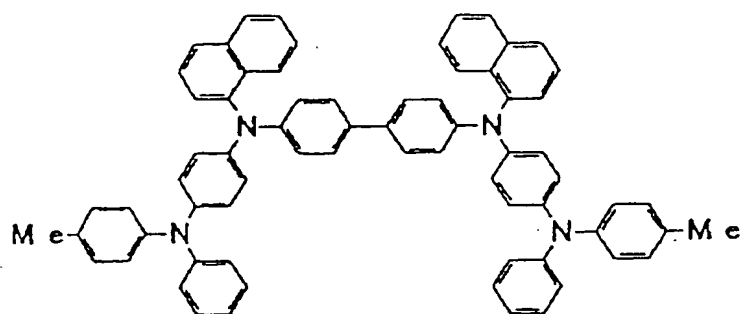
PD-05'



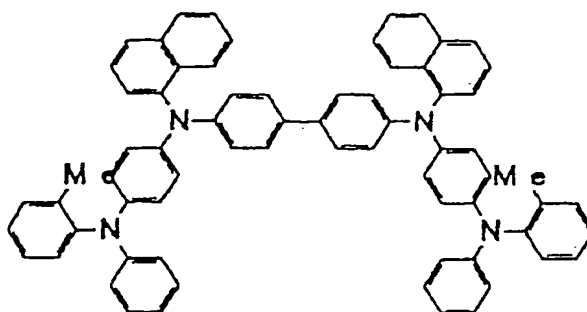
PD-06'



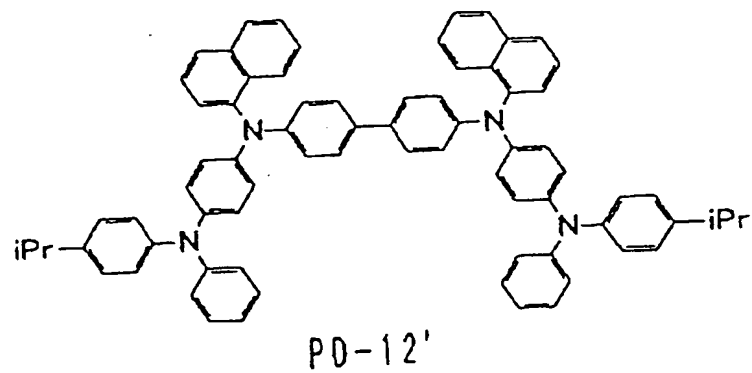
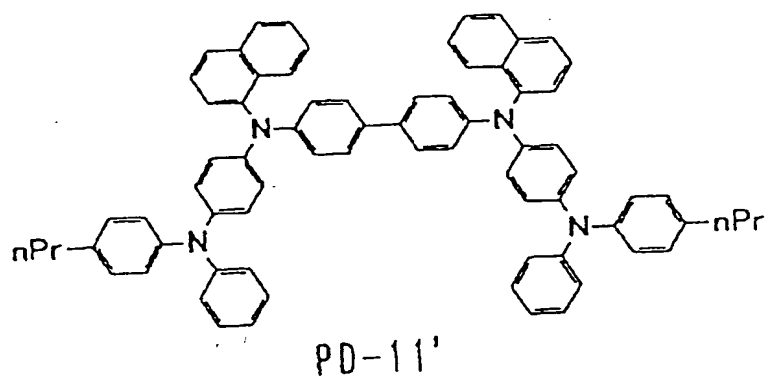
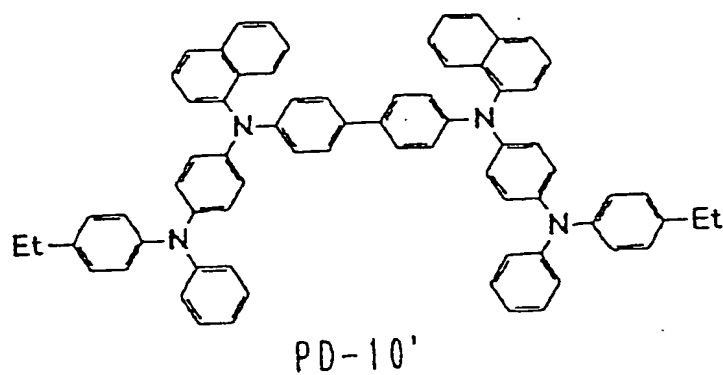
PD-07'

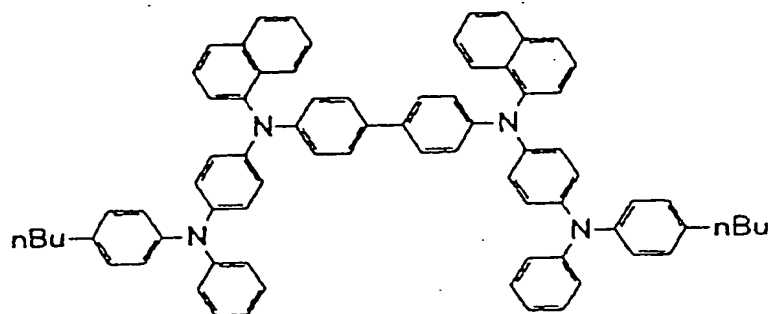


PD-08'

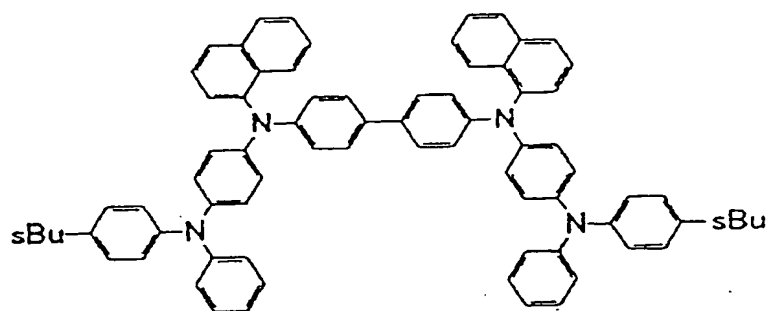


PD-09'

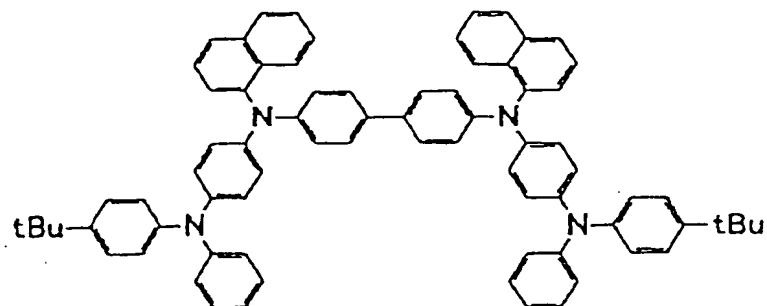




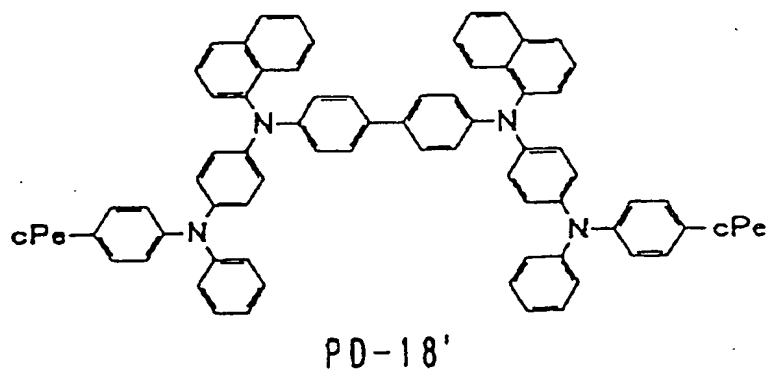
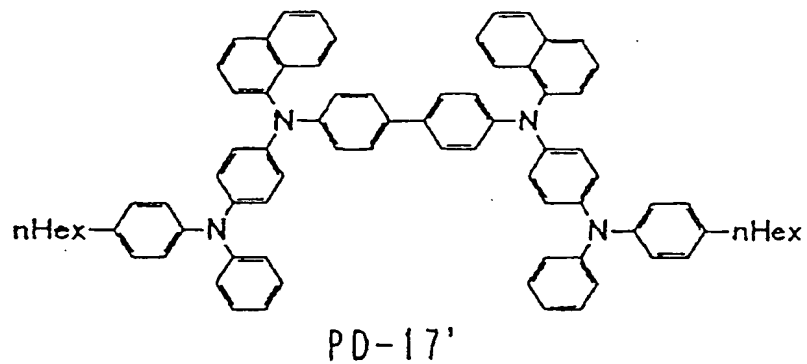
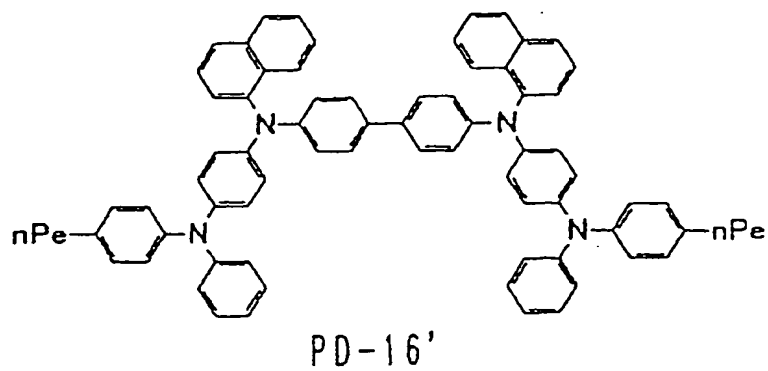
PD-13'



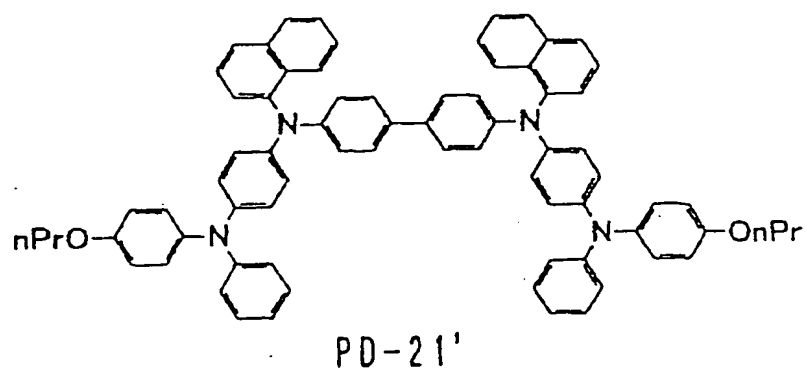
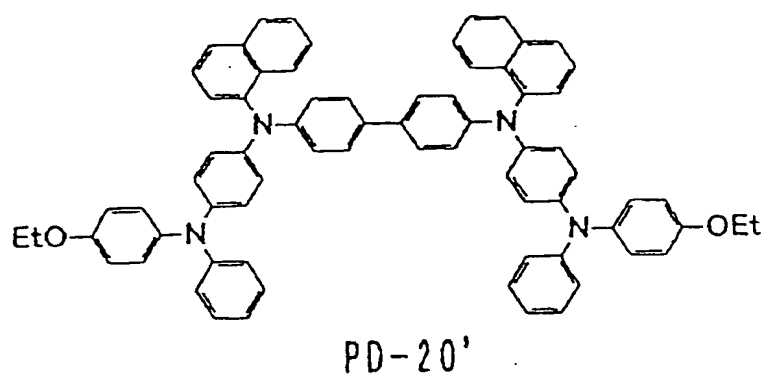
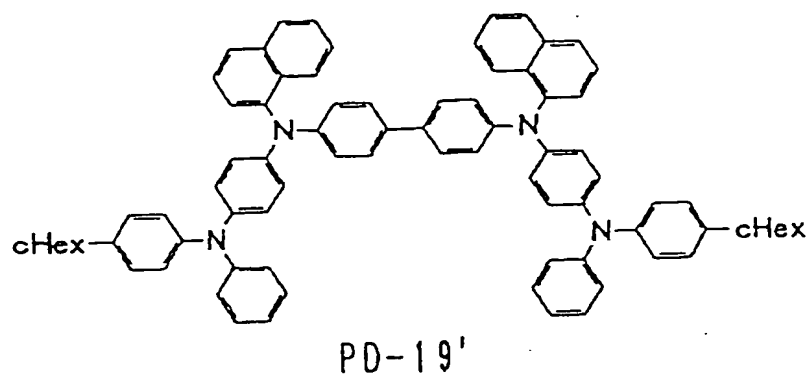
PD-14'

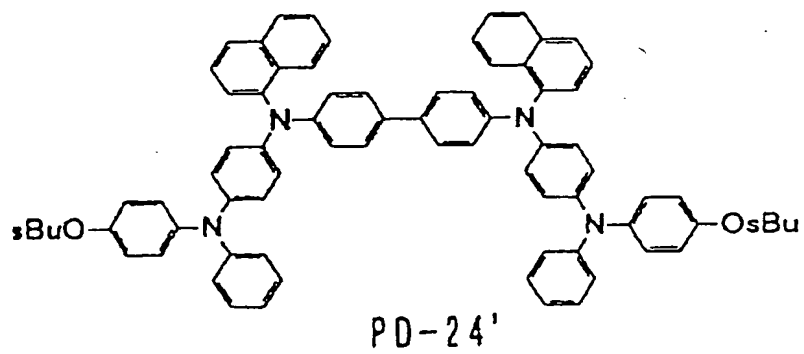
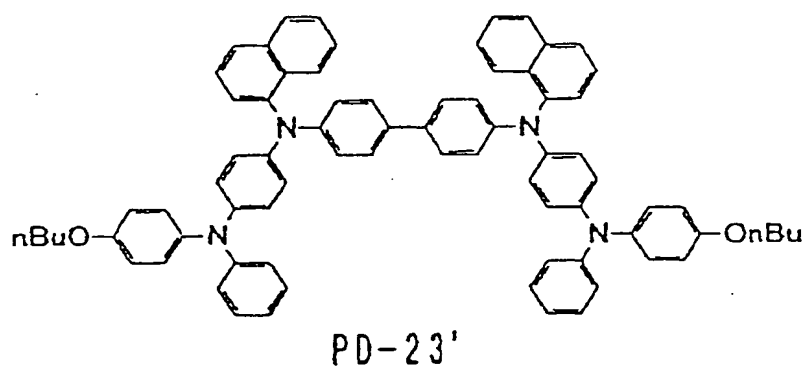
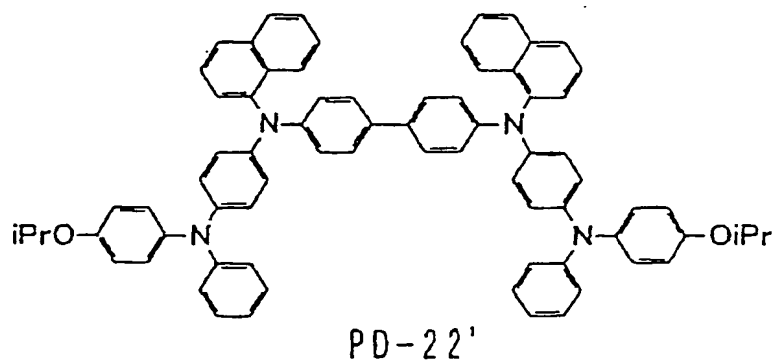


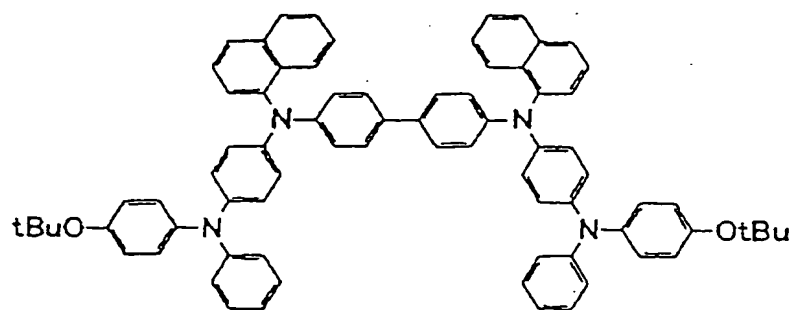
PD-15'



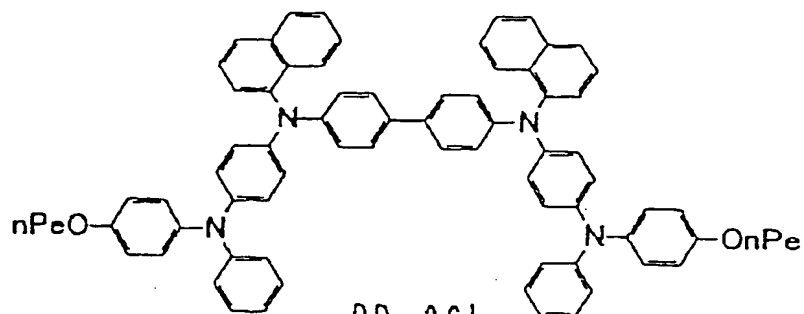




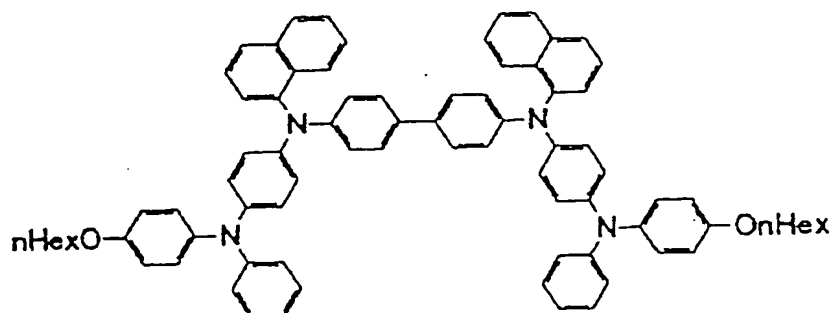




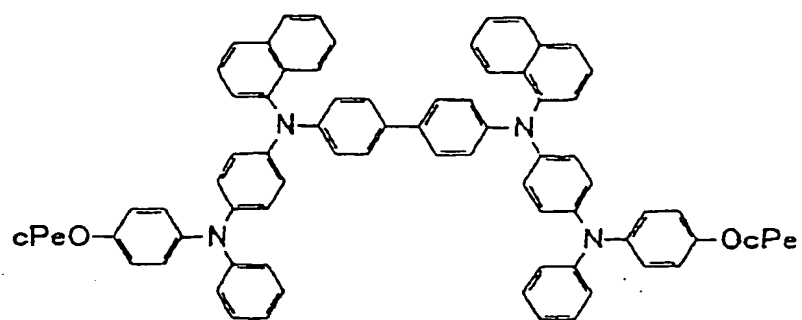
PD-25'



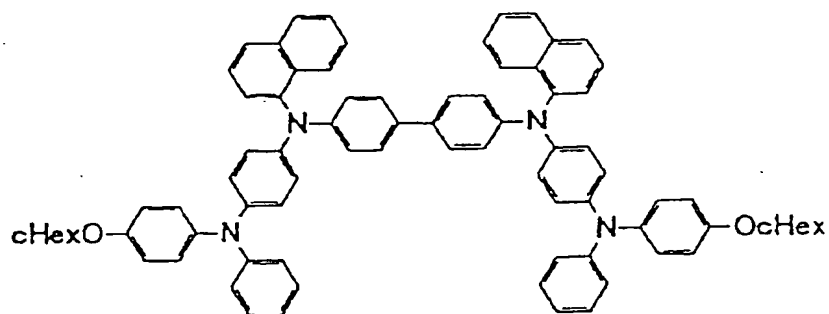
PD-26'



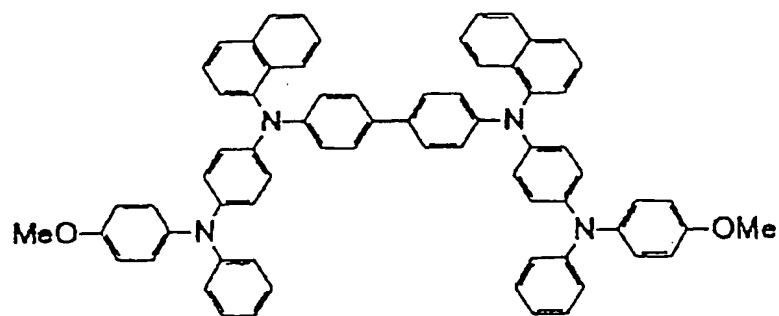
PD-27'



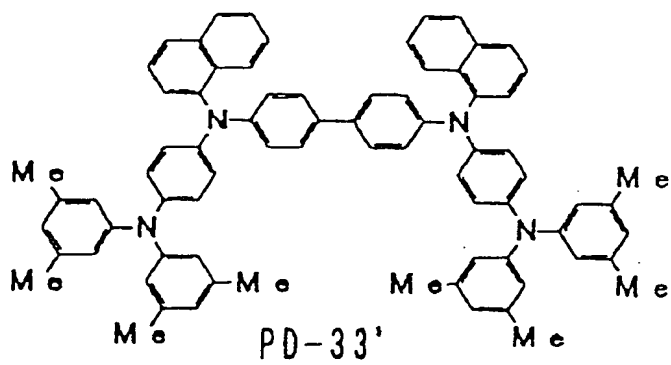
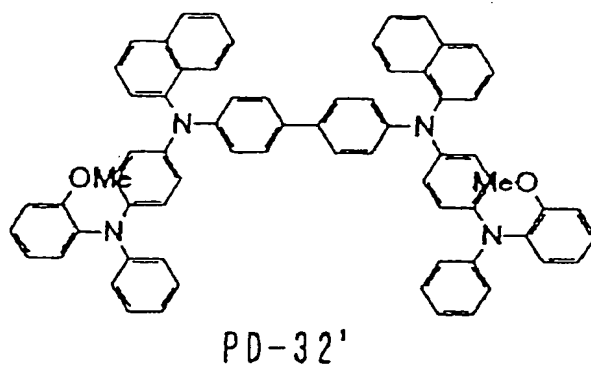
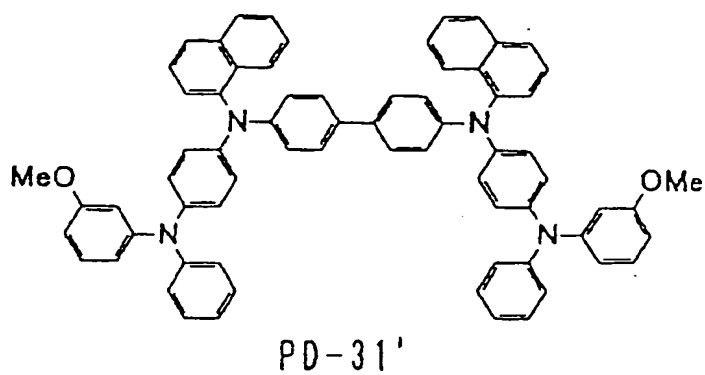
PD-28'

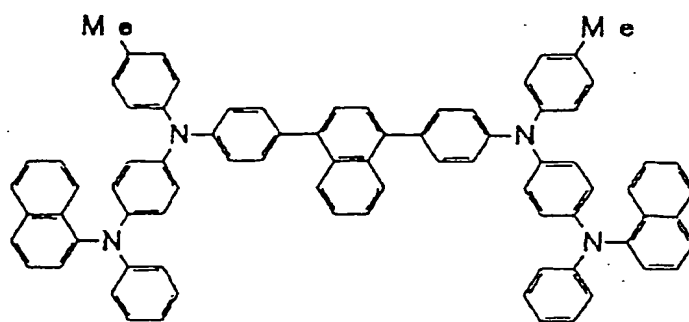


PD-29'

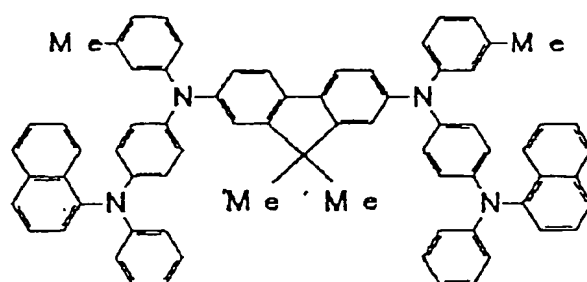


PD-30'

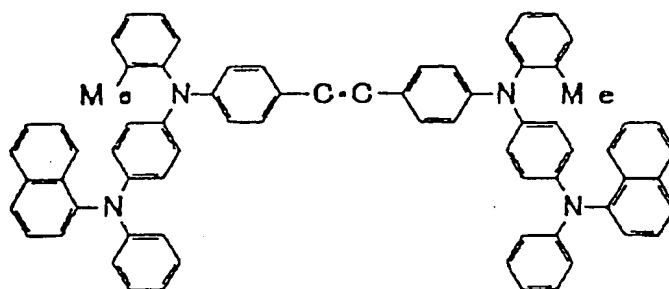




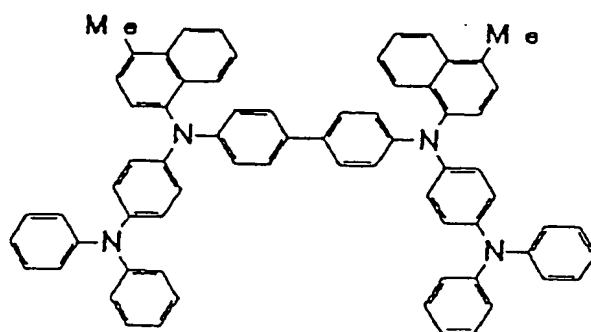
PD-34'



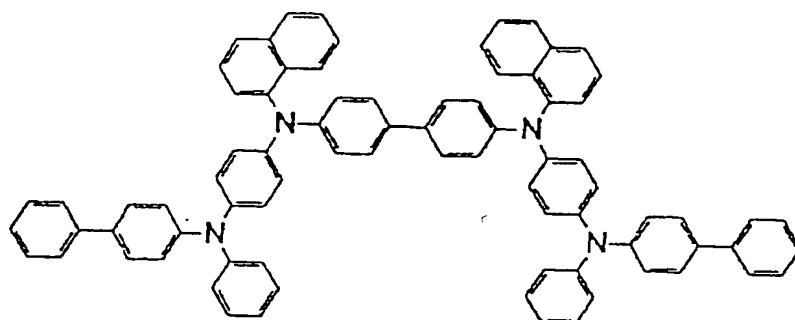
PD-35'



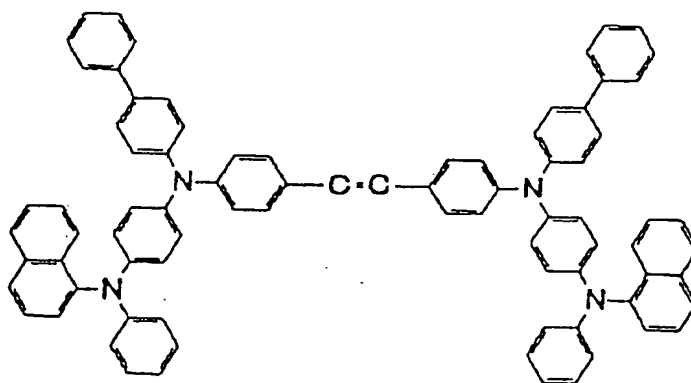
PD-36'



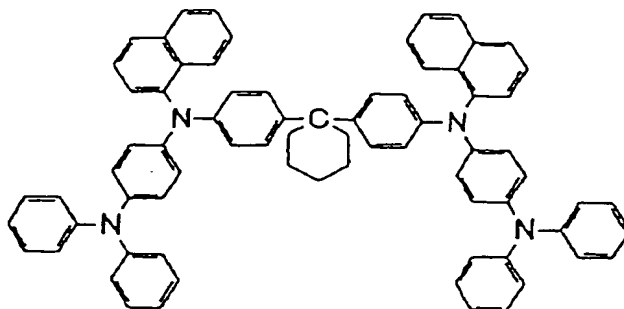
PD-37'



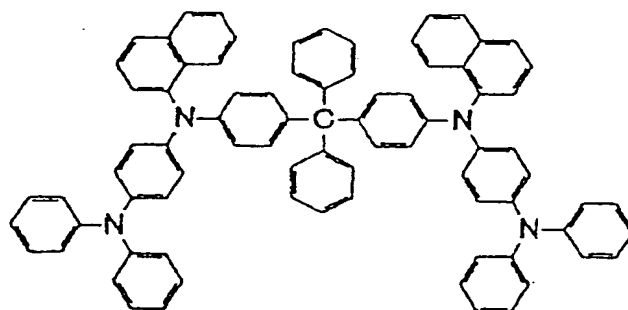
PD-38'



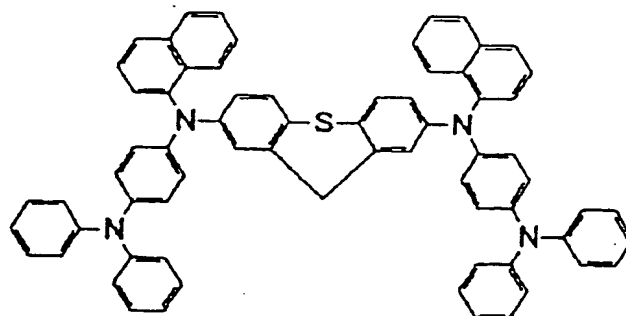
PD-39'



PD-40'

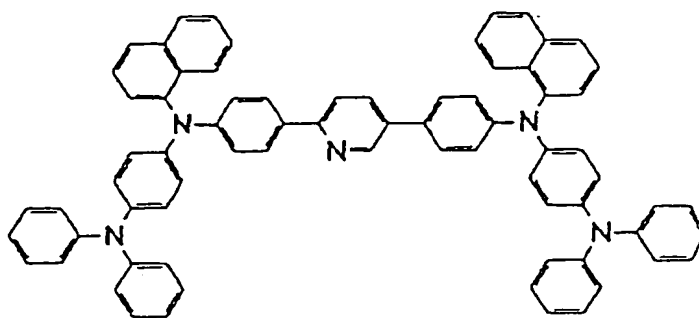


PD-41'

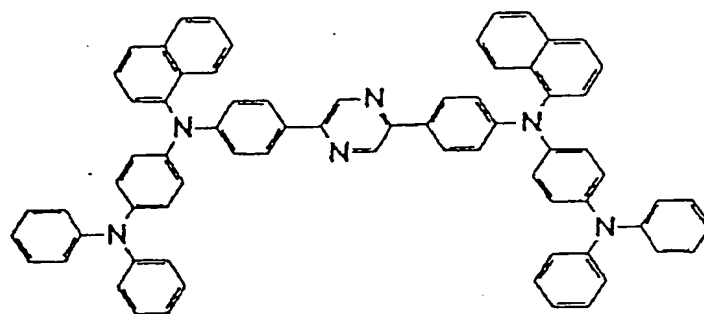


PD-42'

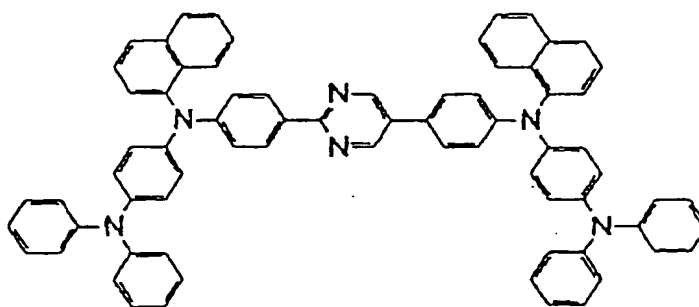




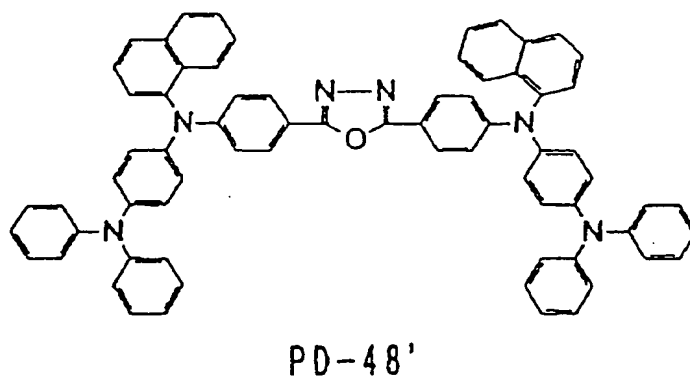
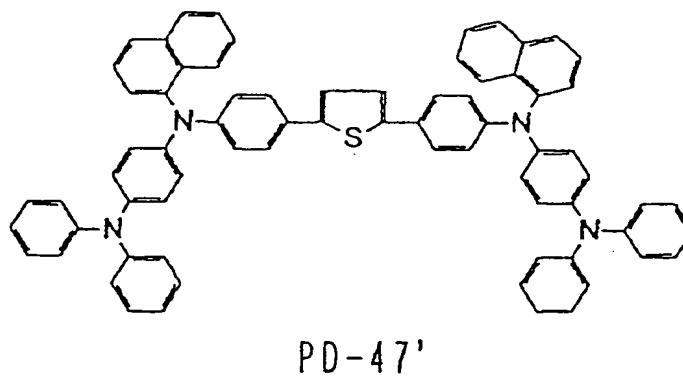
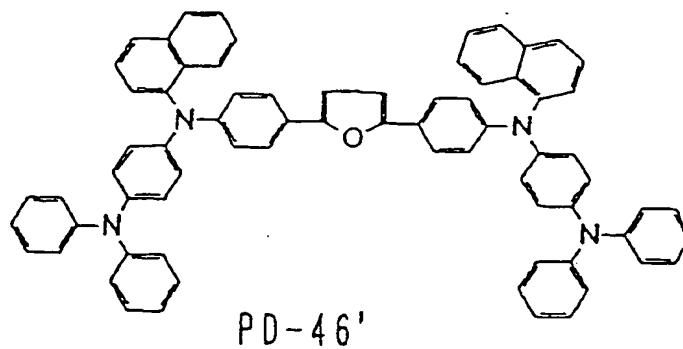
PD-43'



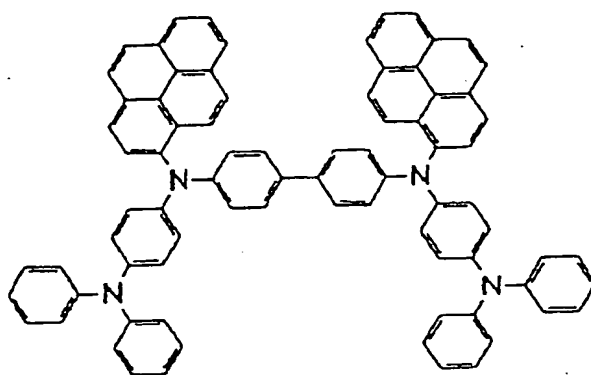
PD-44'



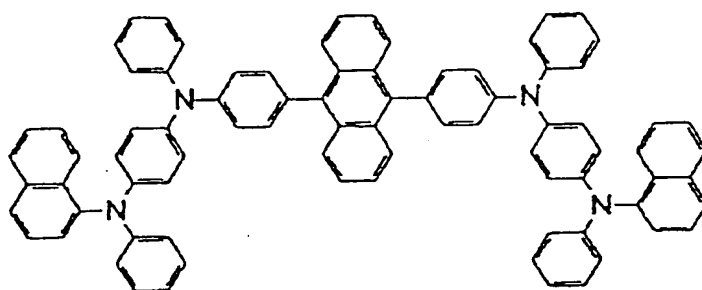
PD-45'



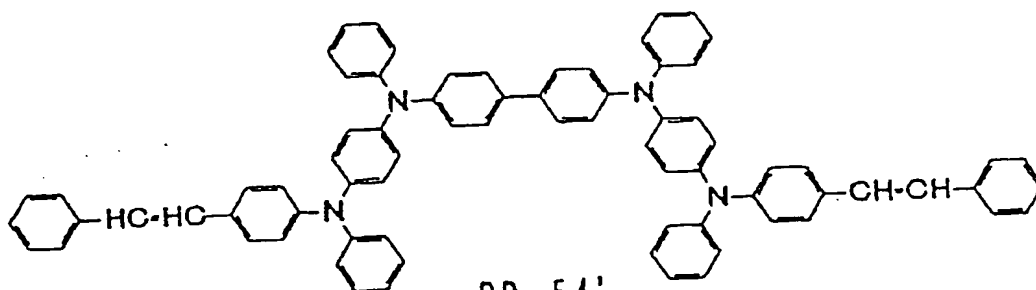




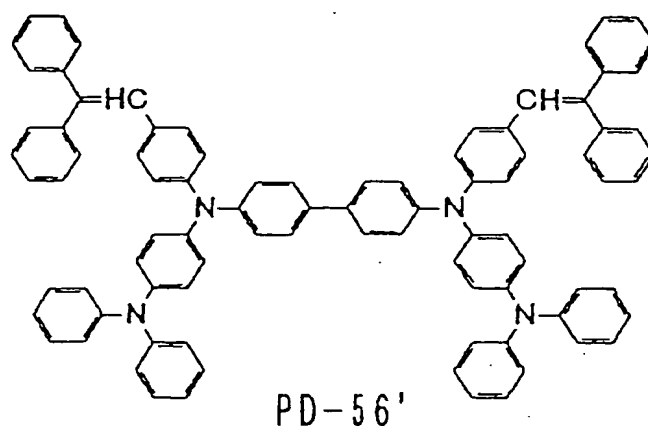
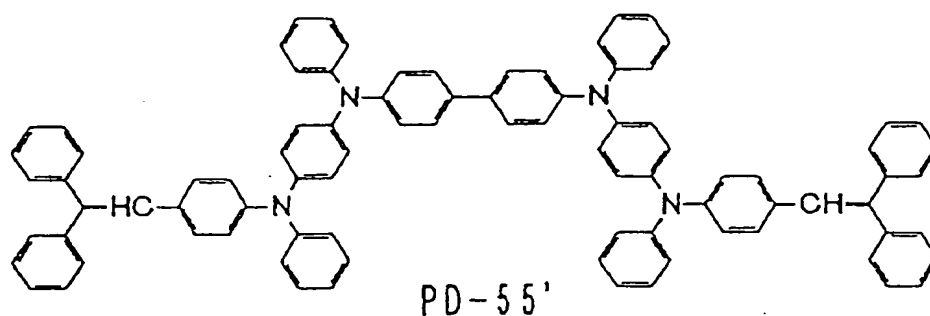
PD-52'



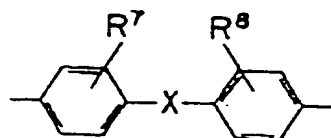
PD-53'



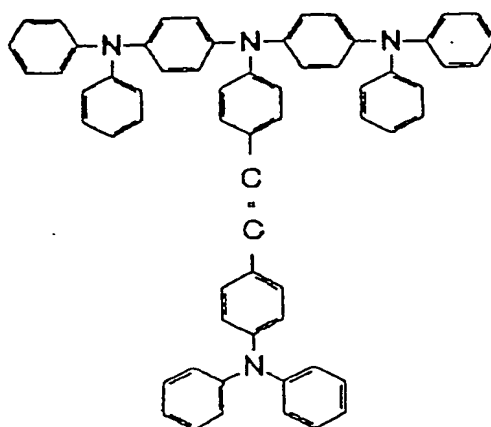
PD-54'



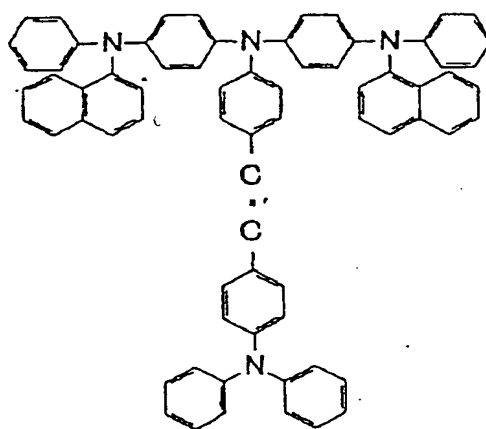
このような一般式 (III) で表されるフェニレンジアミン誘導体は、一般式 (I) で表される誘導体の中でも特に好ましいものであることが判明した。すなわち、国際特許公報 WO 98/30071 に開示されている従来公知ものに比べ、①スチリル基含有のアリール基を保有する化合物は、電子が注入された場合でも寿命が長く、蛍光性も高いので、発光材としても用いることができる。②Ar<sup>15</sup>、Ar<sup>18</sup>および下記化学式に示される基本骨格のいずれかが縮合芳香族環、芳香族ヘテロ環、置換または無置換のビニル結合を含む化合物に電子注入がされた場合でも劣化しにくく寿命も長いなど、従来にはない特徴が得られた。



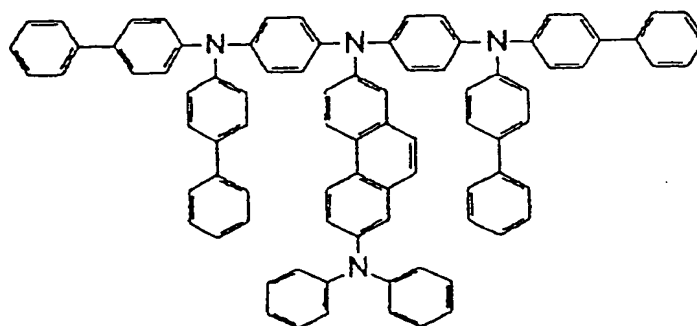
そして、前記一般式 (IV) で表されるフェニレンジアミン二量体の具体例としては、以下の化学式〔PT-01'〕～〔PT-11'〕および〔PT-23'〕～〔PT-31'〕で表される化合物が挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されるものではない。



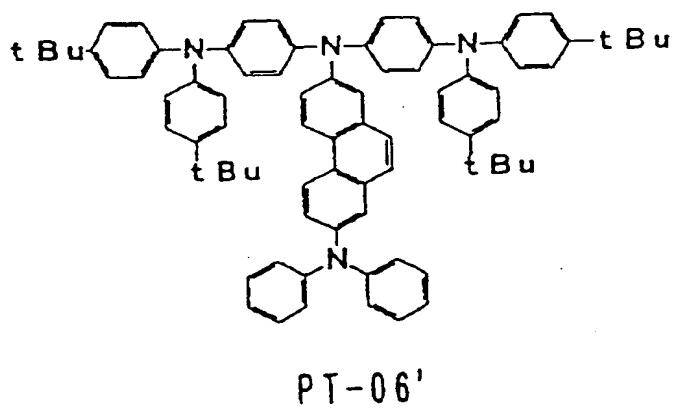
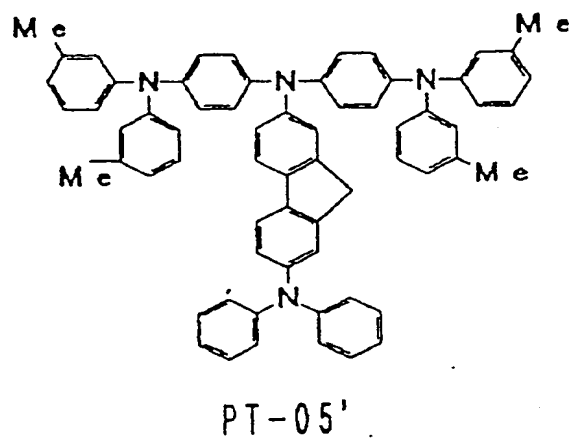
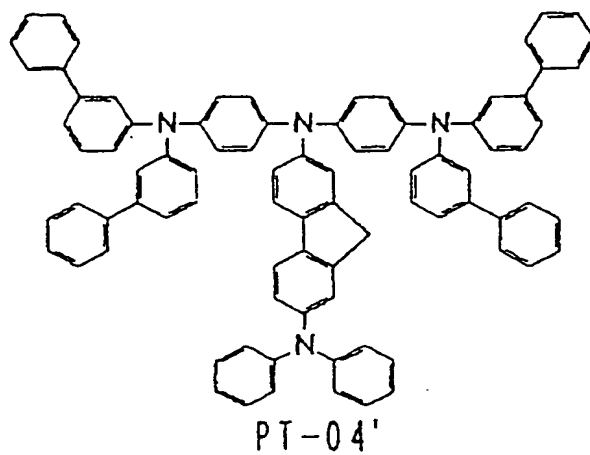
PT-01'



PT-02'

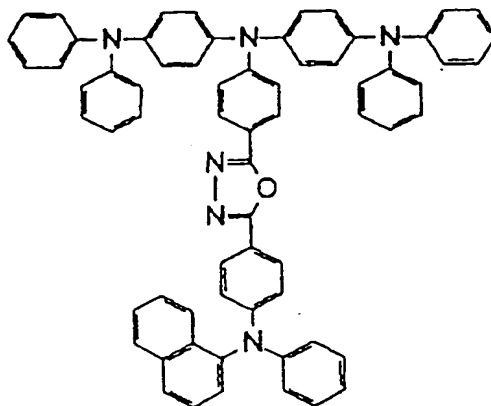


PT-03'

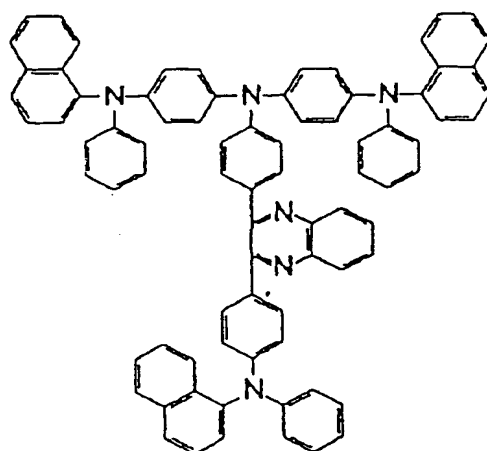




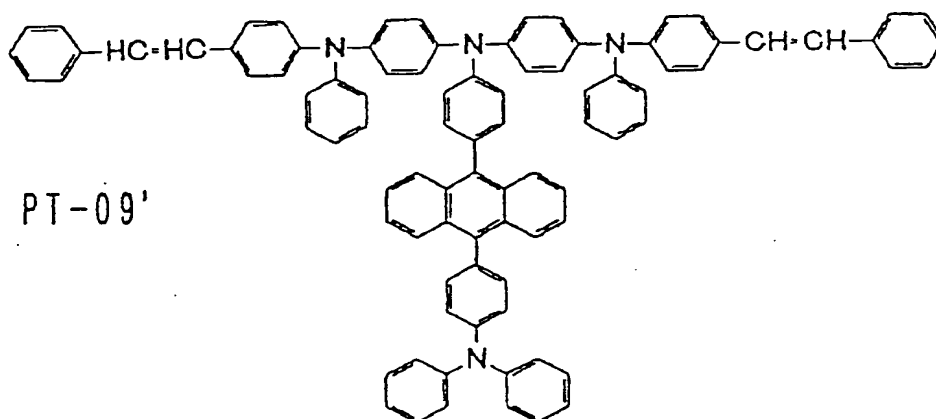
PT-07'

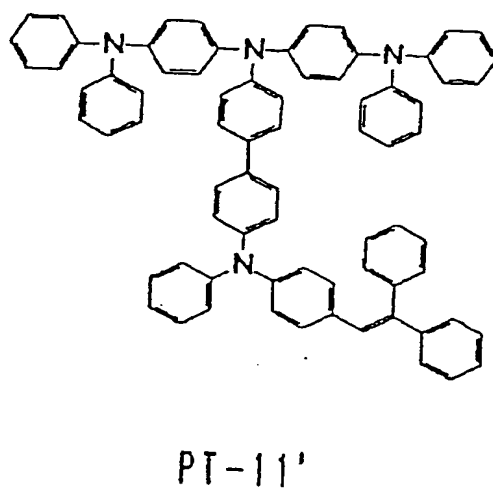
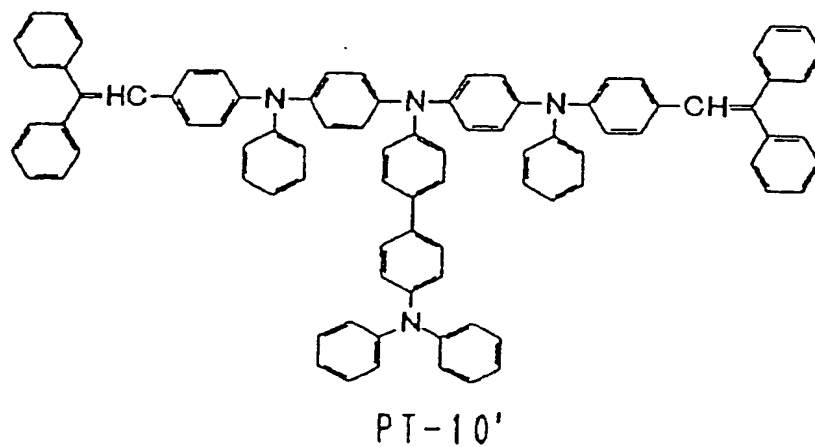


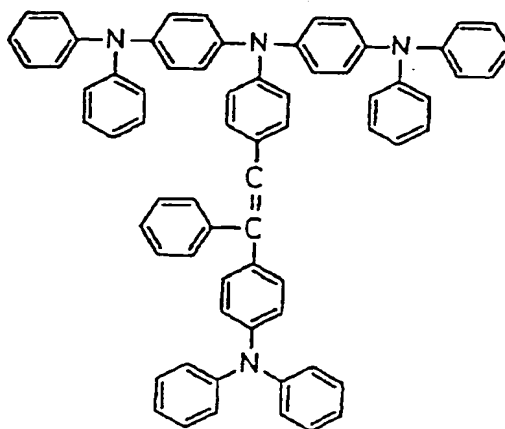
PT-08'



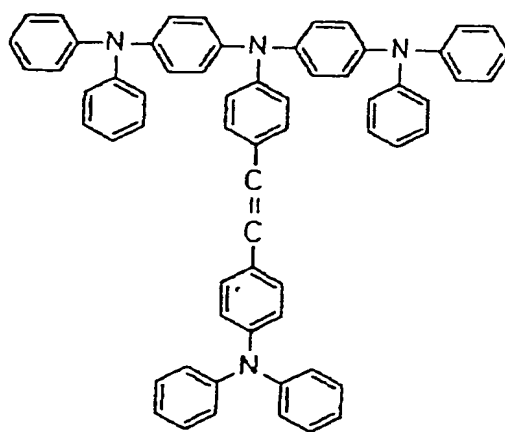
PT-09'



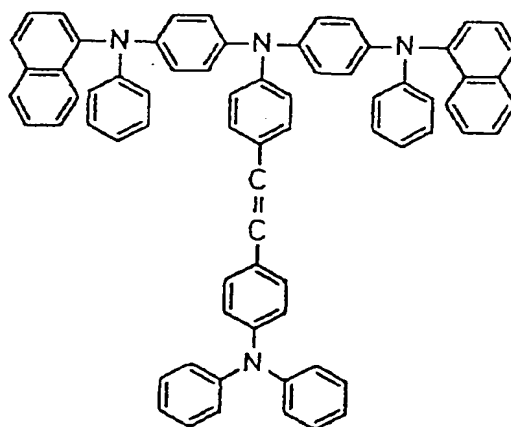




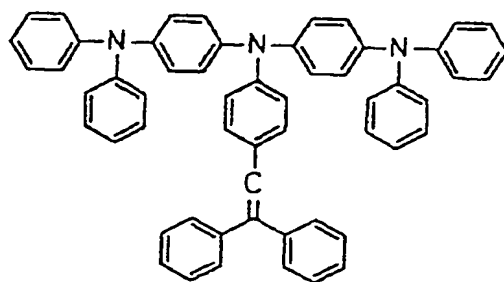
PT-23'



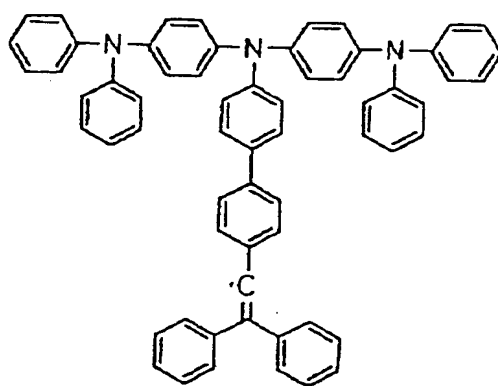
PT-24'



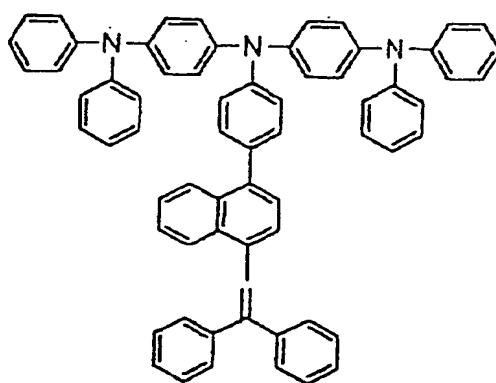
PT-25'



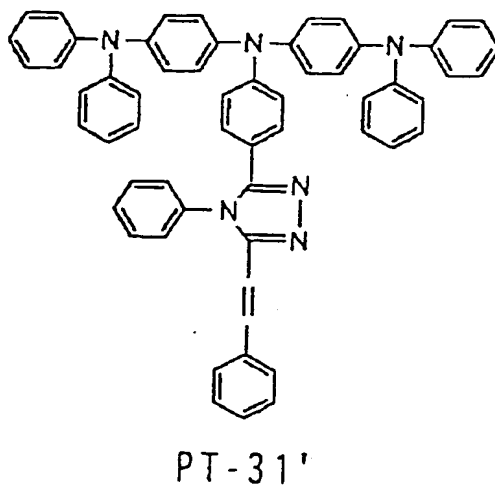
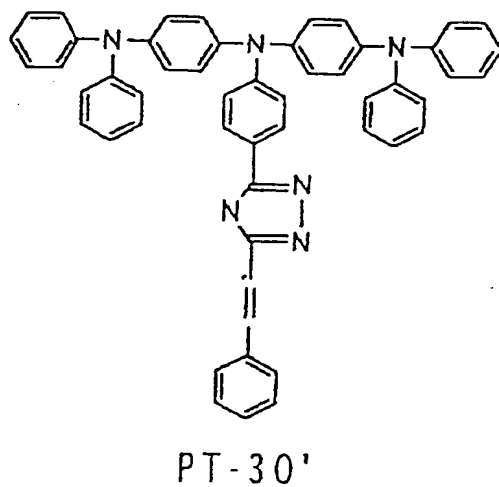
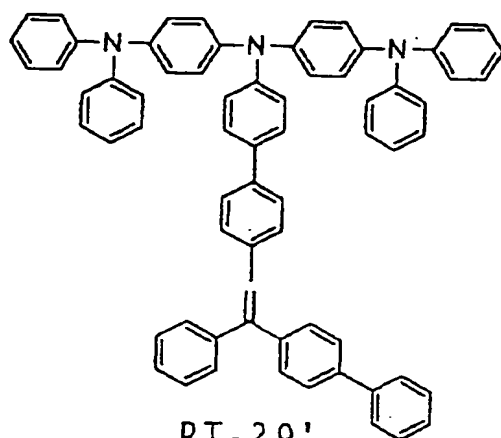
PT-26'



PT-27'



PT-28'



また、一般式 (IV)、一般式 (V) のフェニレンジアミン誘導体は、特に好ましいものであることが判明した。これらの化合物は、電子注入の際にも劣化せず蛍光性が高いため、発光材としても用いることができるほか、正孔注入層、正孔輸送層としても、電子注入耐性のため、長い寿命が得られることが判明した。

次に、本発明の効果を、具体的な実施例に基づいて説明する。

#### [実施例 1]

##### 〈4-ヨードトリフェニルアミンの合成〉

トリフェニルアミン (広島和光社 (株) 製) 125 g をエタノール 5 l に加熱溶解し、酸化水銀 150 g を 60℃ で添加し、次いで、よう素 100 g を徐々に添加した。その後、還流温度で 2 時間反応した。

反応後、熱濾過し、残渣をアセトンで洗浄し、濾液を冷却して析出した結晶を濾別した。

これにシリカゲルを担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒にして精製し、52 g の目的物を得た。

##### 〈PD-01 の合成〉

4,4'-ジアミノ-p-ターフェニレン (ランカスター社製) 10 g、1-ヨードナフタレン (広島和光 (株) 社製) 20 g、炭酸カリウム 20 g、銅粉末 1 g およびニトロベンゼン 100 ml を、300 ml の三口フラスコ中に入れ、200℃ で 48 時間加熱攪拌を行なった。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル (広島和光 (株) 社製 C-200) を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製したところ、8.4 g の 4,4'-ビス (1-ナフチルアミノ) -p-ターフェニレンが得られた。

このうちの 5 g と 4-ヨードトリフェニルアミン 15 g、炭酸カリウ

ム 20 g、銅粉末 1 g およびニトロベンゼン 100 ml を 300 ml の三つ口フラスコ中に入れ、200℃で60時間加熱した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光（株）社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエン／ヘキサン＝1／2を展開溶媒として精製した。さらにこれを0.01 mmHgの真空下で昇華精製し、0.8 gの淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、 $C_{74}H_{54}N_4 = 998$ に対し、999 ( $M+1$ ) と499 ( $1/2M$ ) のピークが得られたので、PD-01と同定した。

#### 〔実施例2〕

##### 〈PD-02の合成〉

9,10-ジアミノフェニルアントラセン（和歌山精化工業（株）社製）10 g、1-ヨードナフタレン（広島和光（株）社製）20 g、炭酸カリウム20 g、銅粉末1 g およびニトロベンゼン100 ml を300 ml の三つ口フラスコ中に入れ、200℃で48時間加熱撹拌を行なった。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光（株）社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製したところ、7.7 gの9,10-ビス（1-ナフチルアミノフェニル）アントラセンが得られた。

このうちの5 gと4-ヨードトリフェニルアミン15 g、炭酸カリウム20 g、銅粉末1 g およびニトロベンゼン100 ml を300 ml の三つ口フラスコ中に入れ、200℃で60時間加熱した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエン／ヘキサン＝1／2を展開溶媒として精製した。さらに、これを0.01 mmHgの真空下で昇華精製し、0.8 gの淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、 $C_8H_5N_4 = 1098$ に対し、 $1099 (M+1)$ と $549 (1/2M)$ のピークが得られたので、PD-02と同定した。

〔実施例3〕

〈PD-03の合成〉

4,4'-ジアミノジフェニルメタン（広島和光（株）社製）10g、1-ヨードナフタレン（広島和光（株）社製）20g、炭酸カリウム20g、銅粉末1gおよびニトロベンゼン100mlを300mlの三つ口フラスコ中に入れ、200℃で48時間加熱撹拌を行なった。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光（株）社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製したところ、9.6gのビス（4-（ナフチル-1-イル）アミノフェニル）メタンが得られた。

このうちの5gと4-ヨードトリフェニルアミン15g、炭酸カリウム20g、銅粉末1gおよびニトロベンゼン100mlを300mlの三つ口フラスコ中に入れ、200℃で60時間加熱した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエン／ヘキサン＝1／2を展開溶媒として精製した。さらにこれを0.01mmHgの真空下で昇華精製し、1.2gの淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、 $C_6H_5N_4 = 936$ に対し、 $937 (M+1)$ と $468 (1/2M)$ のピークが得られたので、PD-03と同定した。

〔実施例4〕

〈PD-04の合成〉

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（広島和光（株）社製）10g、



1-ヨードナフタレン（広島和光（株）社製）20 g、炭酸カリウム20 g、銅粉末1 gおよびニトロベンゼン100 mlを300 mlの三口フラスコ中に入れ、200℃で48時間加熱撹拌を行なった。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光（株）社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製したところ、9.2 gのビス（4-（ナフチル-1-イル）アミノフェニル）エーテルが得られた。

このうちの5 gと4-ヨードトリフェニルアミン15 g、炭酸カリウム20 g、銅粉末1 gおよびニトロベンゼン100 mlを300 mlの三口フラスコ中に入れ、200℃で60時間加熱した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエン／ヘキサン＝1／2を展開溶媒として精製した。さらにこれを0.01 mmHgの真空下で昇華精製し、1.0 gの淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、 $C_6H_5ON_4O=938$ に対し、939 ( $M+1$ )と469 ( $1/2M$ )のピークが得られたので、PD-04と同定した。

#### 〔実施例5〕

##### 〈N-（1-ナフチル）-4-ヨードジフェニルアミンの合成〉

N-フェニル-N-（1-ナフチル）アミン（広島和光（株）社製）10 g、p-フルオロニトロベンゼン（広島和光（株）社製）20 g、炭酸カリウム20 g、銅粉末1 gおよびニトロベンゼン100 mlを300 mlの三口フラスコ中に入れ、200℃で48時間加熱撹拌を行なった。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光（株）社製 C-200）を担持したカラムを用い、ト

ルエンを展開溶媒として精製したところ、9.0 g のN-ナフチル-4-ニトロジフェニルアミンが得られた。

これをオートクレーブ中に入れ、DMF 100 ml、5% Pd/C 5 g を加え、水素を5 Kg/cm<sup>2</sup>チャージして攪拌した。触媒を濾別し、飽和食塩水 300 ml 中に注入し、析出した結晶を濾取した。これをトルエンで再結晶し、6.4 g のN-ナフチル-4-アミノジフェニルアミンが得られた。

次に濃硫酸 20 ml を15℃に冷却し、亜硝酸ナトリウム 3 g を30℃以下で加え、溶解した後、酢酸 100 ml を加えた。これに氷冷下で5.0 g のN-ナフチル-4-アミノジフェニルを加え、室温で1時間攪拌した。別によう化カリウム 10 g を70℃の水に溶かし、ここへ上述した反応物を添加した。70℃で30分攪拌した後、1 l の水に注入し、不溶物を濾別した。これをシリカゲル（広島和光（株）社製C-200）を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製し、2.7 g のN-(1-ナフチル)-4-ヨードジフェニルアミンを得た。

#### 〈PD-05の合成〉

実施例2で合成した9,10-ビス(1-ナフチルアミノフェニル)アントラセン 1 g とN-(1-ナフチル)-4-ヨードジフェニルアミン 2 g、炭酸カリウム 5 g、銅粉末 1 g およびニトロベンゼン 100 ml を300 ml の三つ口フラスコ中に入れ、200℃で60時間加熱した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエン／ヘキサン=1／2を展開溶媒として精製した。さらにこれを0.01 mmHgの真空下で昇華精製し、0.3 g の淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、C<sub>90</sub>H<sub>62</sub>N<sub>4</sub>=1198に対し、1199 (M+1) と599 (1/2M) のピークが得られたので、PD-

05と同定した。

〔実施例6〕

〈4-ヨード3'-メチルトリフェニルアミンの合成〉

実施例5で、N-フェニル(1-ナフチル)アミンの代りに(3-メチル)ジフェニルアミン(広島和光(株)社製)を用いた以外は同様に反応し、4-ヨード3'-メチルトリフェニルアミンを3.4g得た。

〈STBA-1の合成〉

N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン(東京化成社製)1g、4-ヨード3'-メチルトリフェニルアミン3g、炭酸カリウム5g、銅粉末1gおよびニトロベンゼン100mlを300mlの三つ口フラスコ中に入れ、200℃で60時間加熱撹拌を行なった。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル(広島和光(株)社製 C-200)を担持したカラムを用い、トルエン/ヘキサン=1/2を展開溶媒として精製した。さらにこれを0.01mmHgの真空下で昇華精製し、0.2gの淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、 $C_{60}H_{46}N_4=822$ に対し、823(M+1)と411(1/2M)のピークが得られたので、STBA-1と同定した。STBA-1の蛍光スペクトルを図1に示す。

〔実施例7〕

〈4-ヨード-4'-ニトロビフェニルの合成〉

ビフェニル(広島和光社製)1500g、オルト過よう素酸(広島和光社製)444g、よう素987g、酢酸5.1kg、硫酸147mlおよび水975gを10lコルベンに入れ、70℃で2時間加熱撹拌を行なった。

反応後、1.3kgの水を加え、析出した結晶を濾取した。これを5.5kgのエタノールで再結晶し、2010gの結晶を得た。

これを酢酸 14 kg 中に溶解し、発煙硝酸 1.8 l を 80℃ にて滴下し、8 時間攪拌した。室温まで冷却した後、9.5 kg のメタノールを加え、析出した結晶を濾取し、27 kg のトルエンで再結晶し、580 g の 4-ヨード-4'-ニトロビフェニルを得た。

〈PT-01 の合成〉

ジフェニルアミン（広島和光社製）2 kg、4-ヨード-4'-ニトロビフェニルを 500 g、無水炭酸カリウム 500 g、銅粉末 20 g およびニトロベンゼン 2 l を 10 l のコルベンに入れ、200℃ で 15 時間加熱攪拌した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製し、340 g の結晶を得た。

これを DMF 7 l に溶解し、5% Pd/C 30 g とともに 10 l のオートクレーブに入れ、水素を 25 kg/cm<sup>2</sup> にチャージして 50℃ に昇温し、10～25 kg/cm<sup>2</sup> に保ち 8 時間攪拌した。触媒を濾去し、濾液を水に投入し、析出物を濾取した。これをトルエン 40 l にて再結晶し、283 g の結晶を得た。

この 250 g と、p-フルオロニトロベンゼン（広島和光社製）280 g、無水炭酸カリウム 500 g、銅粉末 10 g およびニトロベンゼン 1 l を 5 l のコルベンに入れ、200℃ で 32 時間加熱攪拌した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエンを展開溶媒として精製し、194 g の結晶を得た。

これを DMF 4 l に溶解し、5% Pd/C 30 g とともに 5 l のオートクレーブに入れ、水素を 25 kg/cm<sup>2</sup> にチャージして 50℃ に昇

温し、 $10 \sim 25 \text{ kg/cm}^2$ に保ち8時間攪拌した。触媒を濾去し、濾液を水に投入し、析出物を濾取した。これをトルエン201にて再結晶し、128 gの結晶を得た。

この100 gと、ヨードベンゼン（広島和光社製）200 g、無水炭酸カリウム250 g、銅粉末5 gおよびニトロベンゼン1 lを5 lのコルベンに入れ、 $200^\circ\text{C}$ で48時間加熱攪拌した。

反応後、無機物を濾別し、母液の溶媒を留去した。その残渣をシリカゲル（広島和光社製 C-200）を担持したカラムを用い、トルエン／ヘキサン＝1／2を展開溶媒として精製した。さらにこれを0.01 mmHgの真空下で昇華精製し、23 gの淡黄色粉末を得た。

FD-MSを測定した結果、 $\text{C}_6\text{O}_4\text{H}_4\text{N}_4 = 822$ に対し、823 ( $M+1$ )と411 ( $1/2M$ )のピークが得られたので、PT-01と同定した。

#### 〔実施例8〕

前述したPD-1を用いて有機EL素子を作製した。

すなわち、まず、ガラスに被膜されたインジウム・スズ酸化物の透明性アノードを設けた。インジウム・スズ酸化物は約750オングストロームの厚さであり、ガラスは(25 mm×75 mm×1.1 mm)のサイズであった。

これを真空蒸着装置（日本真空技術（株）社製）に入れて、約 $10^{-6} \text{ torr}$ に減圧した。これにPD-01を600オングストロームの厚さで蒸着した。この際の蒸着速度は2オングストローム／秒であった。

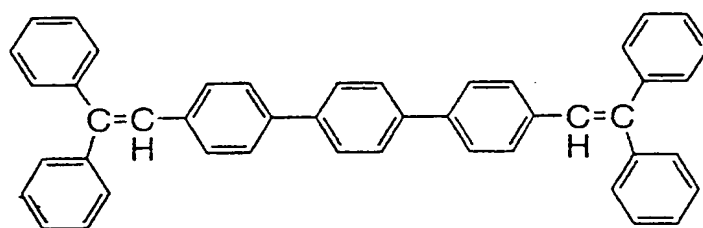
次にNPDを200オングストロームの厚さで蒸着した。この際の蒸着速度は2オングストローム／秒であった。

次に発光材であるDPVTPおよび電子注入補助材であるDPAVB

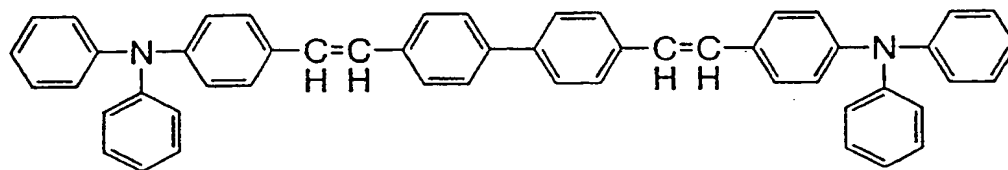
i とを同時蒸着して400オングストロームの厚さの発光層を形成した。この際のDPVTPの蒸着速度は50オングストローム/秒であり、DPAB i の蒸着速度は1オングストローム/秒であった。

さらに  $A \perp q$  を蒸着速度  $2 \text{ オングストローム/秒}$  で蒸着した。最後にアルミニウムとリチウムとを同時蒸着することにより、陰極を  $2000 \text{ オングストローム}$  の厚さで形成した。この際のアルミニウムの蒸着速度は  $10 \text{ オングストローム/秒}$  であり、リチウムの蒸着速度は  $0.1 \text{ オングストローム/秒}$  であった。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 6.2 V だった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 0.4 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 0.6 V、半減寿命は 600 時間であった。なお、DPVTP のイオン化エネルギーは 5.9 eV、DPAVB i のイオン化エネルギーは 5.5 eV である。



DPVTP

DPAVB<sub>i</sub>

## 〔実施例 9〕

実施例 8 において PD-01 の代わりに PD-02 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 6.0 V だった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 0.5 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 0.7 V、半減寿命は 2000 時間であった。

## 〔実施例 10〕

実施例 8 において PD-01 の代わりに PD-03 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 6.3 V だった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 0.4 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 0.6 V であった。

## 〔実施例 11〕

実施例 8 において PD-01 の代わりに PD-04 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 6.2 V だった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 0.4 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 0.7 V であった。

## 〔実施例 12〕

実施例 8 において PD-01 の代わりに PD-05 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 6.1 V だった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 0.5 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 0.6 V、半減寿命は 2100 時間であった。

## 〔実施例 13〕

実施例 8 において PD-01 の代わりに STBA-1 を用いた以外は

同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子を1000nitで発光させた時の駆動電圧は6.1Vだった。また100時間定電流駆動後の電圧上昇は0.4V、1000時間後の駆動電圧上昇は0.6V、半減寿命は1200時間であった。

このように、本発明の化合物(III)は、特に駆動電圧が低い上に、電圧上昇も小さく、半減寿命も長かった。この結果は、本発明の化合物(II)が、STBA-1に比べて、上記のような優れた特徴を有することを示している。

#### [実施例14]

ITOをコートしたガラス基板(旭硝子社製15Ω/□ 1500オングストローム)を25mm×25mmに切り取り、ITO面側の中央にScotch社製のクリアテープ(幅12mm)を気泡が入らないように貼り、これを腐食液に浸漬してパターン形成を行なった。

これを真空蒸着装置(日本真空技術(株)社製)に入れて、約 $10^{-6}$  torrに減圧した。これにSTBA-1を500オングストロームの厚さで蒸着した。この際の蒸着速度は2オングストローム/秒であった。

次にAlqを蒸着速度2オングストローム/秒で500オングストローム蒸着した。

最後にマグネシウムと銀とを同時蒸着することにより、陰極を2000オングストロームの厚さで形成した。この際のマグネシウムの蒸着速度は10オングストローム/秒であり、銀の蒸着速度は1オングストローム/秒であった。

さらに酸化保護膜として銀を1000オングストローム蒸着積層した。電極面積は5mm×5mmであった。

得られた素子を100nitで発光させた時の駆動電圧は4.8Vだった。



また100時間定電流駆動後の電圧上昇は0.8V、1000時間後の駆動電圧上昇は1.3Vであった。

〔実施例15〕

実施例8においてPD-01の代わりにPT-01を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

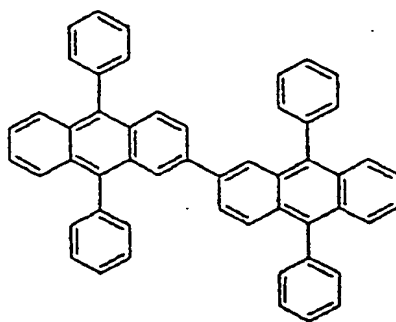
得られた素子を1000nitで発光させた時の駆動電圧は6.2Vだった。また100時間定電流駆動後の電圧上昇は0.3V、1000時間後の駆動電圧上昇は0.5Vであった。

〔実施例16〕

実施例8と同様に有機EL素子を作製した。但し、PD-01の代わりにSTBA-1を用い、青色発光材料として、DPVTPの代わりに国際特許公報WO98/30071（1998年7月9日公開）号公報に開示されている下記化学式に示されたDPA2を用いた。また、電荷注入補助材として、DPAVB<sub>i</sub>を添加した。

この場合、1000nitで発光させた時の駆動電圧は、6.3Vであった。また100時間定電流駆動後の電圧上昇は0.4V、1000時間後の駆動電圧上昇は0.7Vであり、半減寿命は1200時間であった。

電荷注入補助材DPAVB<sub>i</sub>が添加されていない後述する比較例4における有機EL素子と本実施例の有機EL素子とを比較したところ、本実施例の有機EL素子は発光材に電荷注入補助材を添加し、かつ一般式(I)で表される化合物を正孔輸送帯域に用いているため、低電圧で駆動しながら定電流駆動後の電圧上昇も低減でき、さらに寿命も長いという特性が得られた。



DPA2

## 〔実施例 17〕

本実施例は、発光材としての使用例であり、インジウム・スズ酸化物で被覆されたガラス上にPD-05'を800オングストロームの厚さで蒸着した。次にアルミニウムとリチウムとを同時蒸着し、リチウムを3wt%含有するアルミニウム・リチウム合金製の陰極を形成した。

このようにして得られた発光素子に6.0Vの電圧を印加したところ、400nitの発光輝度を得られた。また、半減寿命は300時間であった。

## 〔実施例 18〕

実施例17におけるPD-05'の代わりにPD-35'を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に5.5Vの電圧を印加したところ、400nitの発光輝度を得られ、半減寿命は340時間であった。

## 〔実施例 19〕

実施例17におけるPD-05'の代わりにPD-36'を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に7.0Vの電圧を印加したところ、350nitの発光輝度を得られ、半減寿命は250時間であった。

## 〔実施例 20〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに PD-38' を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に 6.2 V の電圧を印加したところ、280 n i t の発光輝度が得られ、半減寿命は 400 時間であった。

## 〔実施例 21〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに PD-44' を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に 8.0 V の電圧を印加したところ、440 n i t の発光輝度が得られ、半減寿命は 460 時間であった。

## 〔実施例 22〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに PD-49' を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に 4.7 V の電圧を印加したところ、380 n i t の発光輝度が得られ、半減寿命は 340 時間であった。

## 〔実施例 23〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに PD-54' を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に 6.2 V の電圧を印加したところ、250 n i t の発光輝度が得られ、半減寿命は 280 時間であった。

## 〔実施例 24〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに PT-01' を用いた以外はすべて同様にして、発光素子を作製した。

得られた発光素子に 5.3 V の電圧を印加したところ、450 n i t の発光輝度が得られ、半減寿命は 400 時間であった。

## 〔実施例 25〕

実施例 17におけるPD-05'の代わりにPT-04'を用いた以外はすべて同様にして、有機EL素子を作製した。

得られた発光素子に5.6Vの電圧を印加したところ、280nitの発光輝度が得られ、半減寿命は320時間であった。

〔実施例26〕

実施例 17におけるPD-05'の代わりにPT-08'を用いた以外はすべて同様にして、有機EL素子を作製した。

得られた発光素子に4.8Vの電圧を印加したところ、340nitの発光輝度が得られ、半減寿命は250時間であった。

〔実施例27〕

実施例 17におけるPD-05'の代わりにPT-10'を用いた以外はすべて同様にして、有機EL素子を作製した。

得られた発光素子に5.7Vの電圧を印加したところ、300nitの発光輝度が得られ、半減寿命は280時間であった。

〔実施例28〕

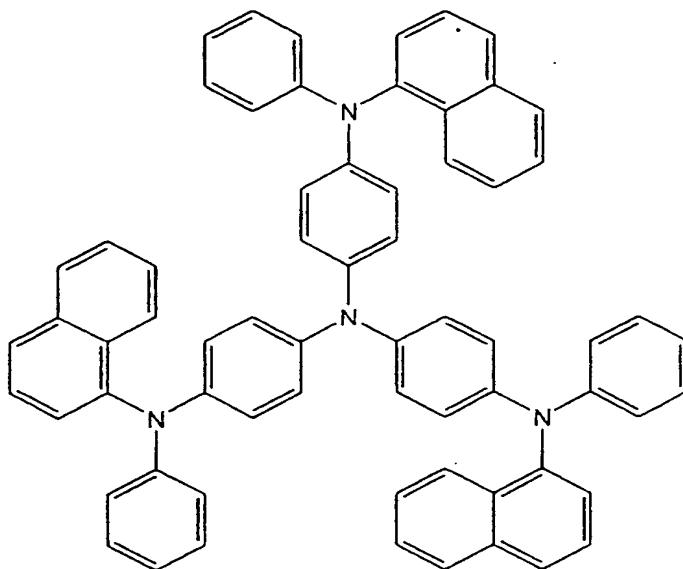
実施例 17におけるPD-05'の代わりにPT-25'を用いた以外はすべて同様にして、有機EL素子を作製した。

得られた発光素子に6.2Vの電圧を印加したところ、320nitの発光輝度が得られ、半減寿命は360時間であった。

〔比較例1〕

実施例 8におけるPD-01の代わりにNPDATAを用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子を1000nitで発光させた時の駆動電圧は8.4Vであった。また100時間定電流駆動後の電圧上昇は0.5V、1000時間後の駆動電圧上昇は0.7Vであった。



NPDATA

## 〔比較例 2〕

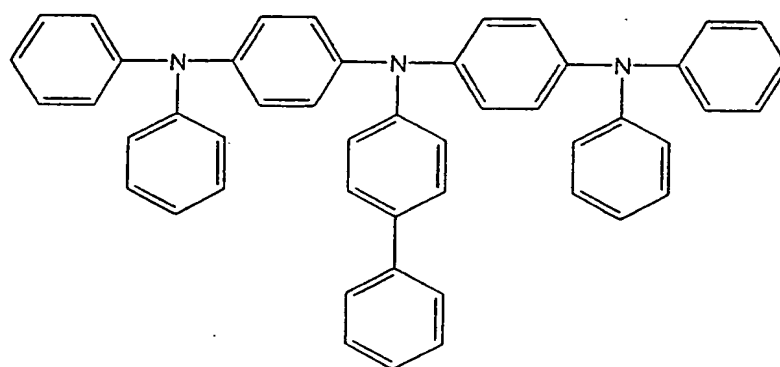
実施例 8 における PD-01 の代わりに NPD を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 11.8 V であった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 1.4 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 3.8 V であった。

## 〔比較例 3〕

実施例 8 における PD-01 の代わりに HI-01 を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 8.1 V であった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 0.5 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 0.8 V であった。



HI-01

## 〔比較例 4〕

実施例 16 と同様に有機 EL 素子を作製した。但し、電荷注入補助材 DPAVB i は添加されていない。

この場合、得られた素子を 1000 nit で発光させた時の駆動電圧は 7.0 V だった。また 100 時間定電流駆動後の電圧上昇は 1.2 V、1000 時間後の駆動電圧上昇は 2.0 V であった。このときの半減寿命は、800 時間であった。

## 〔比較例 5〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに STBA-1 を用いた以外は同様にして発光素子を作製した。

得られた発光素子に 9.4 V の電圧を印加したところ、170 nit の発光輝度が得られ、半減寿命は 20 時間であった。

上記の〔比較例 5〕の発光素子で得られた結果と、〔実施例 18〕～〔実施例 23〕の発光素子で得られた結果との比較から、STBA-1 を用いた場合には発光材としては寿命がきわめて短いことがわかった。これは、STBA-1 に電子が注入された際に、材料が劣化するためである。

しかし、本願発明の一般式 (III) で表される化合物は、半減寿命間長

く、電子注入に対して劣化しにくいことがわかった。

従って、正孔輸送帯域であっても電子は少量ではあるが注入されるので、電子注入に対する耐性を有する一般式 (III) で表される化合物を正孔輸送帯域に用いることが好ましい。

#### 〔比較例 6〕

実施例 17 における PD-05' の代わりに PT-01 を用いた以外は同様にして発光素子を作製した。

得られた発光素子に 8.9 V の電圧を印加したところ、120 n i t の発光輝度を得られ、半減寿命は 30 時間であった。

上記の〔比較例 6〕における発光素子で得られた結果と〔実施例 24〕～〔実施例 28〕における発光素子で得られた結果との比較から、PT-01 で示される化合物は、電子注入に対する耐性が認められないが、PT-01 以外の一般式 (IV) および一般式 (V) で表される化合物には電子注入に対して耐性が認められた。ただし、PT-01 を前記実施形態のように正孔輸送帯域に用いる場合には、電子注入量が小さく劣化もほとんど無いため問題にならない。さらに、電子注入耐性の高い一般式 (III)、(IV) および (V) で表される化合物を用い、発光素子自体の寿命を長くすることができる。

以上の結果から判るように、本発明の化合物を正孔輸送帯域に用いることにより、同じ輝度の発光を得るのに必要な電圧が著しく低減する長寿命の有機 EL 素子の作製が実現できた。

また不純物が入らないように精製した結果、駆動における電圧上昇もきわめて小さくなった。

#### 産業上の利用分野

以上に述べたように、本発明によれば、イオン化ポテンシャルが小さ

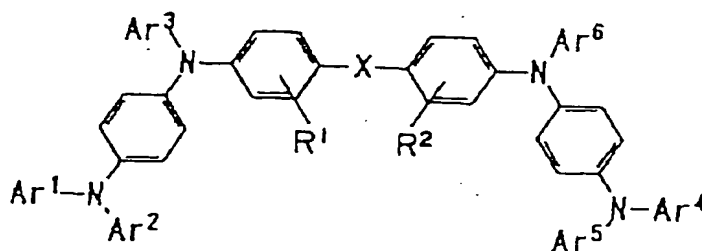
くかつ正孔移動度が大きいフェニレンジアミン誘導体を得られる。また、このフェニレンジアミン誘導体を、一対の電極間の有機発光層内の正孔輸送層に含有するとともに、電荷注入補助材を添加しながら有機EL素子の有機発光層を形成することで、駆動電圧の低減と素子の長寿命化が実現できる。



## 請求の範囲

1. 一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

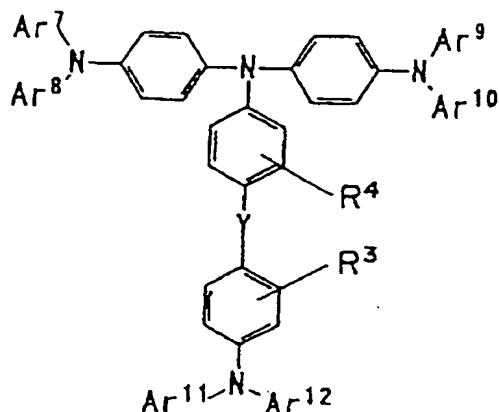
前記電極間に設けられた正孔輸送帯域は、下記の一般式 (I)、一般式 (II) または一般式 (II)' で表されるフェニレンジアミン誘導体を含み、このフェニレンジアミン誘導体は、層または域として用いたときの正孔移動度が  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以上であるとともに、前記有機発光層は電荷注入補助材を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



一般式 (I)

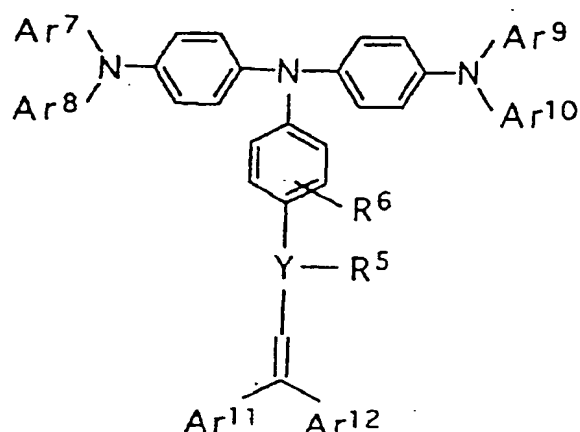
[Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>6</sup>は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6~24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6~24のアリール基である。Xは連結基であり、単結合、核炭素数6~24のアリーレン、炭素数1~6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換のビニル結合または芳香族ヘテロ環である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基、または水素原子であって

て、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]



一般式 (II)

[Ar<sup>7</sup> ~ Ar<sup>12</sup>は、水素原子、炭素数1 ~ 6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6 ~ 24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6 ~ 24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6 ~ 24のアリーレン、炭素数1 ~ 6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル結合である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、炭素数1 ~ 6のアルキル基、アルコキシ基又は水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]



一般式 (II) ' ,

[Ar<sup>7</sup>~Ar<sup>12</sup>は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6~24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6~24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6~24のアリーレン、炭素数1~6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換または無置換のビニル結合である。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基、または水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]

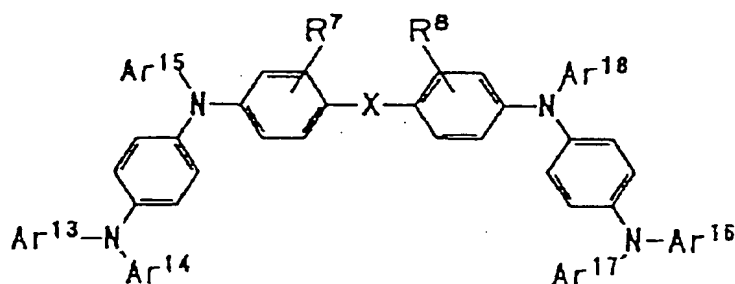
2. 請求項1に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送帯域は、前記一般式 (I) 、一般式 (II) または一般式 (II) ' で表されるフェニレンジアミン誘導体を含む正孔注入層を有して構成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 請求項1に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、  
前記正孔輸送帯域は、前記一般式 (I)、一般式 (II) または一般式 (II)' で表されるフェニレンジアミン誘導体を含む正孔輸送層を有して構成されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 請求項1から請求項3までのいずれかに記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記一般式 (I) 中の  $Ar^1 \sim Ar^6$ 、(II) 中の  $Ar^7 \sim Ar^{12}$ 、(II)'  $Ar^7 \sim Ar^{12}$  のうち、少なくともひとつが核炭素数10～24の縮合芳香族環であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

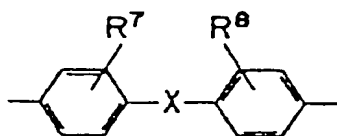
5. 一般式 (III)



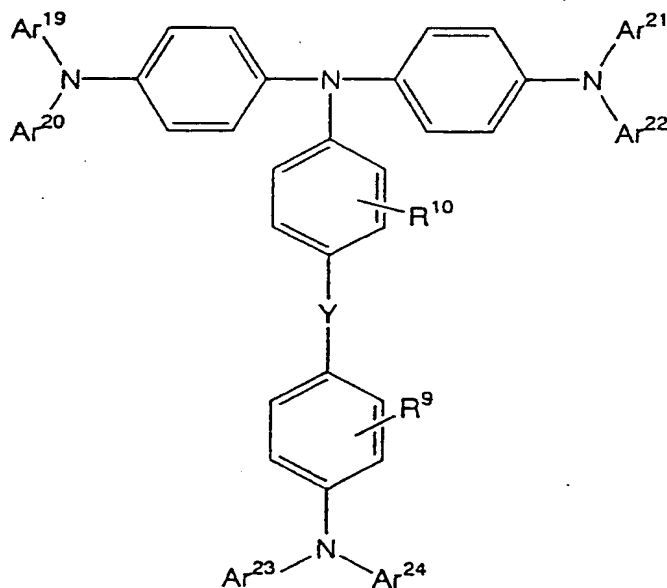
一般式 (III)

[ $Ar^{13} \sim Ar^{18}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6～24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されてもよい炭素数6～24のアリール基である。Xは連結基であり、単結合、核炭素数6～24のアリーレン、炭素数1～6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、置換

または無置換のビニル結合、芳香族ヘテロ環である。また、 $R^7$ 、 $R^8$ は、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、又は水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。但し、 $Ar^{13} \sim Ar^{16}$ 、 $X$ の少なくとも1つは、スチリル基含有のアリール基であるか、または、 $Ar^{15}$ 、 $Ar^{18}$ および下記化学式で示される基本骨格のいずれかが縮合芳香族環、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル結合を含む。) で表されるフェニレンジアミン誘導体。

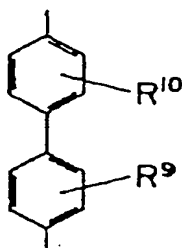


6. 下記的一般式 (IV)

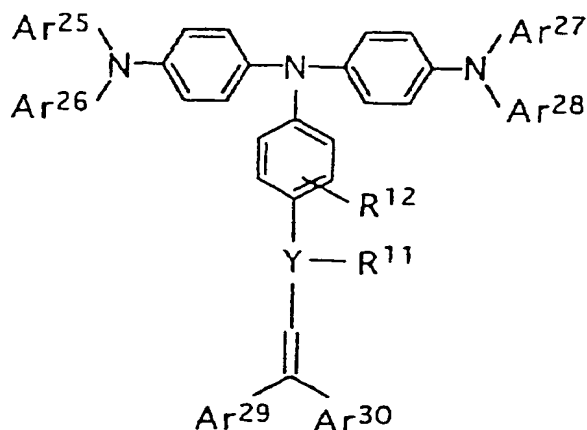


一般式 (IV)

[Ar<sup>19</sup>~Ar<sup>24</sup>は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6~24のアリール基、もしくは、スチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6~24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6~24のアリーレン、炭素数1~6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、または置換もしくは無置換のビニル結合である。また、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基、水素原子であって、互いに結合して置換または無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。但し、Ar<sup>19</sup>~Ar<sup>24</sup>、Yのうち少なくとも1つは、スチリル基含有のアリール基であるか、または、下記化学式で示される基本骨格のいずれかが縮合芳香族環、芳香族ヘテロ環、置換または無置換のビニル結合を含む。]



または、一般式 (V)



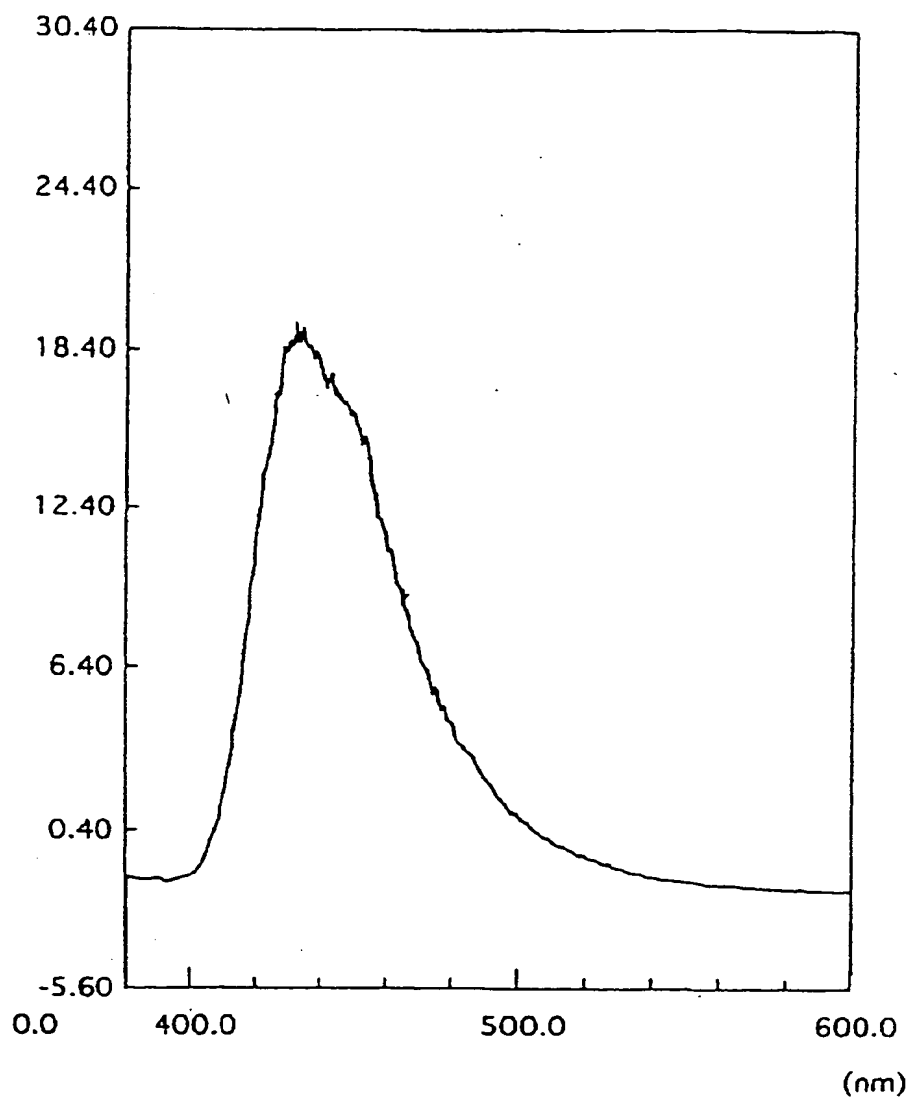
一般式 (V)

[Ar<sup>25</sup>~Ar<sup>30</sup>は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6~24のアリール基、もしくは、スチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6~24のアリール基である。Yは連結基であり、単結合、核炭素数6~24のアリーレン、炭素数1~6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、芳香族ヘテロ環、置換もしくは無置換のビニル結合である。また、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は、炭素数1~6のアルキル基、アルコキシ基、水素原子であって、互いに結合して置換または無置換の飽和五員環または飽和六員環を形成してもよい。]

で表されるフェニレンジアミン誘導体。

7. 一対の電極と、これらの電極間に挟持された有機発光層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電極間に設けられた正孔輸送帯域は、前記の一般式(III)、一般式(IV)または一般式(V)で表されるフェニレンジアミン誘導体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【図 1】





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04794

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int Cl<sup>6</sup> C09K11/06, H05B33/22, H05B33/14, C07C211/54, C07C211/58, C07D213/38, C07D239/26, C07D241/12, C07D249/08, C07D333/20, C07D209/44, C07D335/12, C07D307/52, C07D271/10, C07D207/335

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Int Cl<sup>6</sup> C09K11/06, H05B33/22, H05B33/14, C07C211/54, C07C211/58, C07D213/38, C07D239/26, C07D241/12, C07D249/08, C07D333/20, C07D209/44, C07D335/12, C07D307/52, C07D271/10, C07D207/335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-54280, A (Chisso Corp.), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims (Family: none)	1-5, 7
X	WO, 98/30071, A1 (TDK Corporation), 09 July, 1998 (09.07.98), & EP, 891121, A1	1-5, 7
X	JP, 9-301934, A (Kemipuro Kasei K.K.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims (Family: none)	1- 3, 5, 7
X	JP, 8-20771, A (Toyo Ink MFG Co., Ltd.), 23 January, 1996 (23.01.96), (Family: none)	1- 3, 5, 7
PX	JP, 11-167992, A (Mitsui Chemicals Inc.), 22 June, 1999 (22.06.99), Claims (Family: none)	1-3, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 December, 1999 (13.12.99)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04794

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-94262, A (Konica Corp.), 19 April, 1991 (19.04.91), Claims (Family: none)	1-3,6,7
X	JP, 62-267749, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 20 November, 1987 (20.11.87), (Family: none)	1-3,5,7
X	WO, 96-22273, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 July, 1996 (25.07.96), & EP, 805143, A1 & JP, 8-193191, A	1-4,6,7
Y	JP, 8-259934, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims (Family: none)	1-4,5-7

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/04794

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C09K11/06, H05B33/22, H05B33/14, C07C211/54, C07C211/58, C07D213/38, C07D239/26, C07D241/12, C07D249/08, C07D333/20, C07D209/44, C07D335/12, C07D307/52, C07D271/10, C07D207/335

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C09K11/06, H05B33/22, H05B33/14, C07C211/54, C07C211/58, C07D213/38, C07D239/26, C07D241/12, C07D249/08, C07D333/20, C07D209/44, C07D335/12, C07D307/52, C07D271/10, C07D207/335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 11-54280, A (チッソ株式会社) 26. 2月. 1999 (26. 02. 99)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5, 7
X	WO, 98/30071, A1 (ティーディーケイ株式会社) 9. 7月. 1998 (09. 07. 98) & EP, 891121, A1	1-5, 7
X	JP, 9-301934, A (ケミプロ化成株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7
X	JP, 8-20771, A (東洋インキ製造株式会社) 23. 1月. 1996 (23. 01. 96) (ファミリーなし)	1-3, 5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 12. 99

国際調査報告の発送日

21. 12. 99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

印

4 V

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 11-167992, A (三井化学工業株式会社) 22. 6月. 1999 (22. 06. 99)、 特許請求の範囲、 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7
X	JP, 3-94262, A (コニカ株式会社) 19. 4月. 1991 (19. 04. 91)、特許請求 の範囲、 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7
X	JP, 62-267749, A (富士ゼロックス株式会社) 20. 11月. 1987 (20. 11. 87) (ファミリーなし)	1-3, 5, 7
X	WO, 96/22273, A1, (出光興産株式会社) 25. 7月. 1996 (25. 07. 96) && EP, 8 05143, A1 & JP, 8-193191, A	1-4, 6, 7
Y	JP, 8-259934, A (松下電器産業株式会社) 8. 10月. 1996 (08. 10. 96)、特 許請求の範囲、 (ファミリーなし)	1-4, 5-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**